

Untersuchung von leitfähigen Schichtsystemen mittels Rasterkraftmikroskopie

vom Fachbereich Physik
der Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
Dissertation
von

Benedict Kleine Bußmann aus Düsseldorf

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Schleberger
2. Gutachter: Prof. Dr. M. Reichling

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.2014

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Theoretische Grundlagen	9
2.1	Rasterkraftmikroskopie	9
2.2	Auftretende Wechselwirkungskräfte	10
2.2.1	Kurzreichweitige Kräfte	10
2.2.2	Mittel- und langreichweitige Kräfte	10
2.2.3	Gesamtpotential und Betriebsmodi	11
2.3	Kelvin-Probe-Mikroskopie	13
2.3.1	AM-KPFM	15
2.3.2	FM-KPFM	16
2.3.3	Einfluss der Messspitze auf die Messwerte bei metallischen Oberflächen	17
2.3.4	Einfluss der Messspitze auf die Messwerte bei halbleitenden Oberflächen	20
2.3.5	Einfluss des Cantilevers auf den CPD-Wert	22
2.4	Wirbelstrommikroskopie	24
2.4.1	Theorie der Wirbelströme	24
2.4.2	Skineffekt	29
2.5	Wirbelstrommikroskopie mittels Minispule	34
2.5.1	Induzierte Magnetfelder durch Wirbelströme nach Nalladega	37
2.6	XPS	38
2.7	Ramanspektroskopie	40

2.8	μ -Photolumineszenz	43
3	Probensysteme/Experimenteller Aufbau	45
3.1	Graphen	45
3.2	MoS ₂	47
3.3	UHV-AFM	49
3.4	Kelvin-Probe-Mikroskopie	51
3.5	Probenhalter	52
3.6	Wirbelstrom-Mikroskop-Setup	54
4	Ergebnisse KPFM	57
4.1	Graphen auf SrTiO ₃	57
4.1.1	Einführung und Probenpräparation	57
4.1.2	Ergebnisse	59
4.1.3	Zusammenfassung	63
4.2	Graphen auf Gold	63
4.2.1	Einführung und Probenpräparation	63
4.2.2	Ergebnisse FM-KPFM bei Raumtemperatur	64
4.2.3	Ergebnisse nach Erwärmen	65
4.3	MoS ₂	69
4.3.1	Ergebnisse an Luft	69
4.3.2	Ergebnisse im UHV	72
5	Ergebnisse Wirbelstrommikroskopie	77
5.1	Charakterisierung der Minispule	77
5.2	Ag/SiO ₂	77
5.3	G/SiC	81
5.4	ta-C	85
5.5	Au-Pattern	88
5.6	Zusammenfassung	91

6 Anhang	105
6.0.1 Python-Skript zur Kalibrierung der Cantileveramplitude	105
Danksagung	109

Kapitel 1

Einleitung

Die elektrische Leitfähigkeit spielt in der Nanotechnologie eine große Rolle, da sie die Nutzbarkeit neuer elektronischer Bauteile wesentlich beeinflusst. Diese haben mittlerweile in den kleinsten Einheiten eine maximale laterale Ausdehnung von wenigen Nanometern. Deren Leitfähigkeit bzw. elektrische Potential-Landschaft lässt sich schon seit längerem durch die Rastertunnel-Potentiometrie untersuchen [1]. Da diese Methode auf der Rastertunnelmikroskopie beruht, ist dabei eine Auflösung im atomaren Bereich möglich. Allerdings wird dabei eine Kontaktierung an zwei Stellen der Probe benötigt um die zur Abbildung des Potentials notwendige Wechselspannung anzulegen. Zudem ist diese Methode grundsätzlich auf leitfähige Proben beschränkt und ist nicht als zerstörungsfrei zu bezeichnen, da man Elektroden aufdampfen muss bzw. eine Kontaktierung über 2 weitere STM-Spitzen nötig ist.

Zerstörungsfreie Untersuchungsmethoden spielen daher heute sowohl in der Forschung als auch in der Industrie eine wichtige Rolle. Die Wirbelstrommikroskopie gehört zu einer der gut etablierten zerstörungsfreien Untersuchungsmethoden, die vor allem in der metallverarbeitenden Industrie ein wichtiger Teil der Qualitätskontrolle ist. Hierbei werden durch Anwendung von zeitlich veränderlichen externen Magnetfeldern auf die auf innere Schäden zu untersuchenden Bauteile (wie Stahlträger, Flugzeugflügel etc.) Wirbelströme induziert. Innere Risse führen hierbei zu einer Unterbrechung dieser Ströme, was wiederum in Fluktuationen des gleichzeitig detektierten magnetischen Flusses resultiert. Ebenso lässt sich die Dicke von nichtleitenden Schichten auf leitfähigem Material durch Bestimmung der Amplitude des magnetischen Flusses messen. Der Sensor zur Detektion des magnetischen Flusses ist dabei eine zweite Spule, das sogenannte Fluxgate-Magnetometer. Gemessen wird hierbei die Amplitude des magnetischen Flusses als auch deren Phasenverschiebung zum Wechselfeld der anregenden ersten Spule. Das räumliche Auflösungsvermögen liegt dabei im μm -Bereich.

In der Oberflächenphysik sind jedoch Strukturen im nanoskaligen Bereich von Interesse. Hierbei sind 2-dimensionale leitfähige Strukturen und deren elektronische Eigenschaften von immer größer werdender Bedeutung.

Ein grundlegender Nachteil bei der Untersuchung von kleinen Strukturen im Nanome-

terbereich ist hierbei das zur Erlangung von Kennlinien elektrischer Kontakt hergestellt werden muss. Dies kann jedoch die elektronischen Eigenschaften durch Fremddotierung durch das Kontaktmaterial erheblich beeinflussen.

Daher wäre es wünschenswert, eine kontaktfreie Leitfähigkeitsmessung analog zu der Wirbelstromtechnik einzusetzen.

In dieser Arbeit wird geklärt, inwieweit dies durch Kombination eines zeitlich veränderlichen, externen Magnetfelds und einem Rasterkraftmikroskop möglich ist. Das Rasterkraftmikroskop ermöglicht hierbei die gewünschte Auflösung im Nanometer-Bereich. Gleichzeitig kann durch Betrieb im Ultrahochvakuum (UHV) der Non-Contact-Modus eingesetzt werden und damit der Kontakt potentiell vermieden werden.

Neben der Leitfähigkeit sind auch Dotierungseffekte für 2-dimensionale Kristallen von großer Bedeutung. Diese können durch Adsorbate, mechanische Deformierung oder durch die Wahl des Substrates bestimmt sein. Besonderes Interesse bezüglich dessen kommt dabei vor allem Graphen, einer 1-atomaren Lage Kohlenstoff zu. Es zeigt ausserordentliche elektronische als auch mechanische Eigenschaften, die es zu einem Kandidaten für zukünftige Transistoren macht. Allerdings ist eine Monolage Graphen kein Halbleiter und ist daher ohne äußere Einflüsse nur beschränkt in IGFETS (**I**nsulator-**G**ated-**F**ield-**E**ffect-**T**ransistor) verwendbar. MoS_2 ist hingegen, auch wenn es als Monolage vorliegt, ein direkter Halbleiter. Daher ist dieser ebenfalls ein geeigneter Kandidat für zukünftige elektronische Bauteile, da es ähnlich gute elektrische als auch mechanische Eigenschaften besitzt. Dabei ist die Dotierung und Beeinflussung durch Adsorbate wichtig für die Eigenschaften von 2-dimensionalen Kristallen. Genauso können 2-dimensionale Kristalle durch mechanische Verformung einen nicht zu vernachlässigbaren Unterschied in ihren elektronischen Eigenschaften zeigen. Eine gut etablierte Methode um Oberflächenpotentiale und bei metallischen Oberflächen auch die Austrittsarbeit zu messen, ist die Kelvin-Probe-Mikroskopie. Diese kann auch Adsorbate oder andere Defekte die nur einige nm Durchmesser haben lokal auflösen, was bei anderen Methoden wie winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARPES) nicht möglich ist, da das anregende Medium meist einige tausend $\text{m}\mu^2$ der Probe gleichzeitig erfasst und entsprechend darüber mittelt.

In dieser Arbeit werden sowohl Kelvin-Probe Messungen an Graphen und MoS_2 gezeigt und der Einfluss von Adsorbaten als auch mechanischem Stress untersucht. Weiterhin wird die Wirbelstrommikroskopie mittels Minispule sowohl an konventionellen Metallen wie Gold und Silber als auch an Graphen und leitfähigen Kohlenstofftracks durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop erlaubt die Untersuchung der Oberfläche von leitenden als auch elektrisch isolierenden Materialien. Als Sonde wird hierbei ein kleiner Federbalken, der sogenannte Cantilever verwendet, der über die Oberfläche in einer Rasterbewegung über die Oberfläche geführt wird.

Der Cantilever selbst besteht meist im Kern aus Silizium und kann je nach Anwendung mit verschiedenen Materialien beschichtet sein. Diese Beschichtungen bestimmen damit auch wesentlich die Art der möglichen Wechselwirkung mit der Oberfläche (siehe unten).

Kontrastgebend sind dabei im Allgemeinen während der Rasterbewegung auftretende Änderungen der Cantilevereigenschaften. Dies können die vertikale wie horizontale statische Verbiegung als auch Schwingungseigenschaften wie die Schwingungsamplitude oder -frequenz sein.

In den meisten Fällen werden diese Größen über die Reflexion eines auf die Cantileverrückseite gerichteten Laserstrahls detektiert. Für Tuning-Fork-Systeme hingegen werden diese über die zur Anregung des Sensors genutzten Spannungen detektiert. Abbildung 2.1 zeigt eine anschauliche Darstellung eines Cantilever-basierten Detektionssystems, wie es auch in dieser Arbeit Verwendung findet.

Im nachfolgenden Unterkapitel sollen kurz die wichtigsten Wechselwirkungsarten, wie sie in typischen Rasterkraftmikroskopie-Experimenten auftreten, erläutert werden. Die hier verwendeten Methoden, also Kelvin-Probe Mikroskopie und die Wirbelstrommikroskopie werden hingegen in separaten Unterkapiteln erläutert.

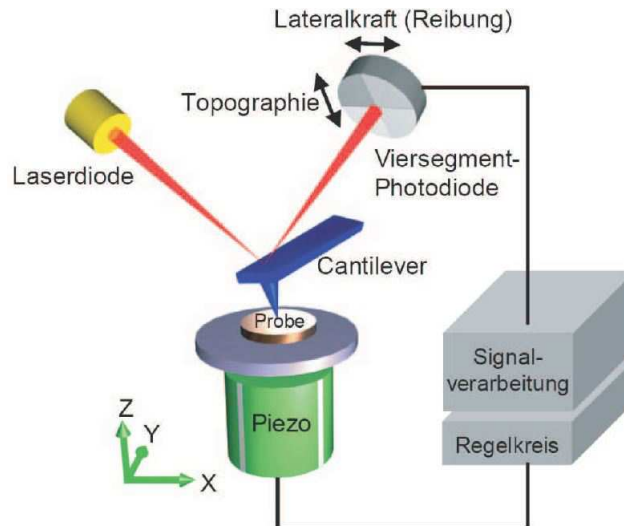


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Detektionssystems eines Rasterkraftmikroskops [2]. Der Laserstrahl wird von der Cantileverrückseite reflektiert und trifft dann auf die Viersegment-Photodiode. Im Englischen wird diese als PSD (Photo-Sensitive Diode) bezeichnet. Das Signal wird dann in den Regelkreis geführt, der dann über die Abstandregelung zwischen Spitze und Probe für die Konstanzhaltung der Regelgröße sorgt.

2.2 Auftretende Wechselwirkungskräfte

2.2.1 Kurzreichweitige Kräfte

Zu den kurzreichweitigen Kräften gehören vor allem chemische Bindungskräfte, Pauli- und Coulomb-Abstoßung.

- **Chemische Bindungen** zwischen Spitze und Probe können durch Orbitalaus- bildung auftreten und sind im Abstandsbereich zwischen Spitze und Probe von unter 1 nm besonders groß.
- **Pauli-Abstoßung** beziehungsweise die Abstoßung der Kerne von Spitze und Probe führt zu stark repulsiven Kräften bei einem Abstand von unter 0,1 nm.

2.2.2 Mittel- und langreichweitige Kräfte

Langreichweitige Kräfte erlauben eine Vielzahl von erweiterten Messmethoden, die über die Topographie hinaus weitere Eigenschaften der Oberfläche messbar macht:

- **Kapillarkräfte** treten im Abstand von bis zu 10 nm an mit Flüssigkeiten (meist Wasser) bedeckten Oberflächen auf. Die Ursache ist die Bildung eines flüssigen Meniskus zwischen der Spitze und der Probenoberfläche. Diese Kräfte treten al- lerdings meist nur unter Atmosphärenbedingungen, wie sie beim Tapping-Modus üblich ist, auf.

- **Van-der-Waals Kräfte** sind relativ schwache, bis zu 100 nm detektierbare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Dabei können die Dipole intrinsisch sein (Keesom-Wechselwirkung) als auch ein- bzw. beidseitig induziert sein (Debye-Wechselwirkung bzw. London'sche Dispersionswechselwirkung). Das zugrunde liegende Potential nimmt dabei mit $\propto r^{-6}$ ab.
- **Elektrostatische Kräfte** sind aufgrund von Austrittsunterschieden bzw. Aufladungen der Probenoberfläche auftretende Kräfte. Diese werden in der Kelvin-Probe-Mikroskopie (siehe unten) gezielt genutzt um die Austrittsarbeit von elektrisch leitfähigen Oberflächen lokal zu messen.
- **Magnetische Kräfte** können in Abständen von über 100 nm bei Verwendung einer hartmagnetisch beschichteten Spitze detektiert werden. Dies wird typischerweise zur Untersuchung von magnetischen Domänen eingesetzt.

2.2.3 Gesamtpotential und Betriebsmodi

Das Gesamtpotential zwischen Spitze und Probe wird im Lennard-Jones-Potential zusammengefasst: Wie in Abbildung 2.2 gezeigt gibt es im Gesamtpotential einen attrak-

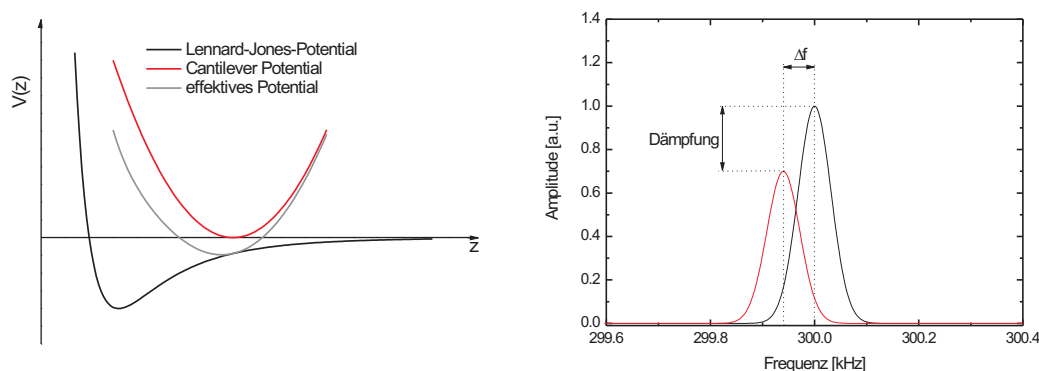


Abbildung 2.2: Links: Lennard-Jones-Potential und Effektiv-Potential des Cantilevers. Rechts: Auswirkungen auf die Resonanzfrequenz und Amplitude einer erzwungenen Cantileverschwingung [3].

tiven (lange und mittlere Abstände) als auch repulsiven Bereich (kurzreichweitig). Man unterscheidet nun verschiedene Betriebsmodi in denen man Rasterkraftmikroskopie betreiben kann. Abbildung 2.3 zeigt die jeweiligen Bereiche an:

- **Contact-Modus:** Der Contact-Modus ist der einfachste aller AFM-Betriebsmodi. Hier wird der Cantilever ohne äußere Anregung an die Oberfläche herangefahren bis dieser sich um einen festgelegten Wert nach oben verbiegt. Diese Verbiegung wird während des Rasterns konstant gehalten und somit die Topographie abgetastet. Dieser Modus kann prinzipiell an Luft als auch im Vakuum genutzt werden.

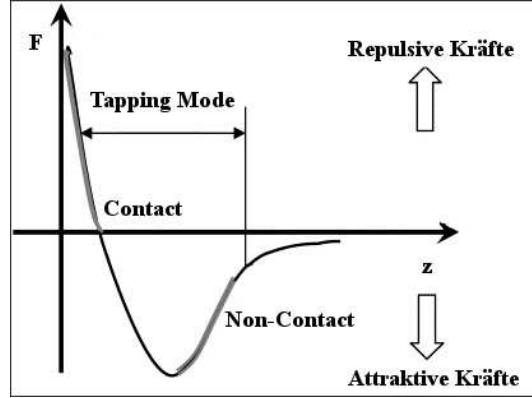


Abbildung 2.3: Betriebsmodi und ihre zugehörigen Wechselwirkungsbereiche. z ist hierbei der Abstand zwischen Spitze und Probe und F die Kraft zwischen diesen.

In Kombination mit einem STM kann so auch die Leitfähigkeit von nanoskalierten Bereichen gemessen werden, indem man eine konstante Spannung zwischen Spitze und Probe anlegt und den Strom während der Messung aufnimmt.

- **Tapping-Modus:** Dieser ist ein dynamischer Betriebsmodus, da der Cantilever hier etwas unterhalb der Resonanzfrequenz mit Hilfe eines Ditherpiezos zur Schwingung angeregt wird.

Die Spitze wird dann an die Oberfläche herangefahren bis das sich die Amplitude um einen vorher festgelegten Wert verringert. Während des Rasterns wird diese verringerte Amplitude konstant gehalten. Aufgrund dessen wird diese Rückkopplung als Amplituden-Modulation bezeichnet, da die Amplitude hier als Regelgröße auftritt.

Dieser Modus wird hauptsächlich an Luft angewendet, da die Integrationszeiten im UHV aufgrund des dort auftretenden hohen Gütefaktors viel zu hoch sind und damit in praktikablen Zeiten unter Berücksichtigung von Drift keine verwertbare Messung möglich ist.

- **Non-Contact-Modus:** In diesem Modus wird im Gegensatz zum Tapping-Modus nicht die Amplitude als Regelgröße verwendet, sondern die Frequenzverschiebung. Hierzu wird der Cantilever genau mit seiner Resonanzfrequenz angetrieben. Bei Eintreten der Spitze in den attraktiven Wechselwirkungsbereich wird die Resonanzfrequenz verringert. Durch Konstanthalten dieser Frequenzverschiebung kann die Topographie abgebildet werden.

Der minimale detektierbare Kraftgradient ist dabei [4]:

$$\delta F'_{min} = \frac{2k_L \delta \omega}{\omega_0} = \sqrt{\frac{4k_L k_B T B}{\omega_0 Q \langle z_{osc}^2 \rangle}} \quad (2.1)$$

Dabei sind k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, k_L die Federkonstante, B die Detektionsbandbreite, ω_0 die Resonanzfrequenz des Cantilevers, Q der Gütefaktor und $\langle z_{osc}^2 \rangle$ die Oszillationsamplitude.

Dieser Modus erfordert aufgrund dieses Zusammenhangs einen genügend hohen Gütefaktor um eine ausreichende Sensitivität für relativ kleinen Frequenzänderungen (üblicherweise wenige Hz) zu gewährleisten. Daher wird dieser Betriebsmodus im UHV genutzt, da dort typischerweise hohe Gütefaktoren zwischen 10^4 und 10^5 vorliegen.

2.3 Kelvin-Probe-Mikroskopie

Die sogenannte Kelvin-Probe-Mikroskopie ist ein erweiterter Messmodus in der Rasterkraftmikroskopie, der die Möglichkeit bietet, das lokale Oberflächenpotential zu messen. Dies basiert auf den in 2.2.2 erläuterten elektrostatischen Kräften.

Dieser Messmodus wurde von Nonnenmacher et al. und Weaver et al. erfunden und zuerst angewendet [5, 6]. Der Name "Kelvin-Probe" ist durch den Bezug auf die makroskopische Methode entstanden, die durch Lord Kelvin im Jahre 1898 angewendet wurde [7]. Hierbei verwendete Kelvin zwei parallel zueinander angeordnete Platten aus jeweils verschiedenen Metallen (in Abb. 2.4 Kupfer und Zinn) die miteinander in elektrischen Kontakt gebracht werden. Hierbei wird ein Stromfluss festgestellt, der durch Aufladungsmessungen mittels eines Goldblatt-Elektrometers im ursprüngliche Experiment nachgewiesen wurde. Durch Anlegen einer Spannung (bzw. Aufladung) an eine

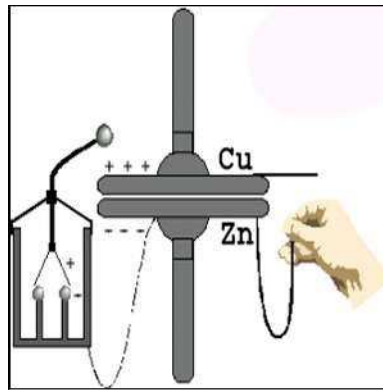


Abbildung 2.4: Historischer Aufbau des ersten Kelvin-Experimentes (aus www.kelvinprobe.info (Stand 23.06.2014)). Zwei parallel angeordnete Metallplatten erzeugen eine durch Aufladung erzeugte Abstoßung des Goldblattes angezeigten Stromfluss durch Annäherung der beiden Platten.

der beiden Platten, kann dieser Stromfluss unterdrückt werden. Diese Spannung ist hierbei von den verwendeten Metallarten abhängig.

Der physikalische Ursprung liegt in der Kontaktpotentialdifferenz zwischen zwei Metallen, die sich in unmittelbarer Nähe zueinander befinden während sie elektrisch miteinander verbunden sind. Die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Metalle führen nämlich zu einem Austausch von Elektronen von dem Metall mit der kleineren zu dem

mit der höheren Austrittsarbeit.

Dieses Prinzip kann in seiner örtlichen Auflösung prinzipiell durch Verkleinerung der Plattenflächen verbessert werden, jedoch zeigt sich sehr schnell eine Begrenzung aufgrund der schnell abklingenden Stromstärken. Daher muss auch keine Strommessung sondern die Messung der elektrostatischen Kräfte verwendet werden um eine Auflösung im Nanometerbereich zu erhalten. Genau diese Möglichkeit bietet das AFM. Um also elektrostatische Oberflächenpotentiale zu messen, muss eine Spannung angelegt werden, so dass die elektrostatische Kraft zwischen Cantileverspitze und Probenoberfläche minimiert wird.

Betrachtet man das Spitzen-Probensystem als einen Kondensator, kann die elektrostatische Kraft folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$F_{el} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} [V_{dc} - V_{CPD} + V_{ac} \sin(\omega_{ac} t)]^2 \quad (2.2)$$

Dabei ist $\partial C / \partial z$ der Kapazitätsgradient des Spitze-Proben-systems und CPD bezeichnet nachfolgend die **C**ontact **P**otential **D**ifference, welche die Differenz der Austrittsarbeiten zwischen Spitze und Probe ist:

$$V_{CPD} = \frac{\Delta \Phi}{e} = \frac{(\Phi_{Probe} - \Phi_{Spitze})}{e} \quad (2.3)$$

e ist hier die Elementarladung. Durch Ausmultiplizieren lässt sich 2.2 in drei Bestandteile, nämlich einen statischen Anteil F_{dc} , einen zeitlich mit der Frequenz ω_{ac} veränderlichen Anteil $F_{\omega_{ac}}$ und schliesslich einem hochfrequenten Anteil $F_{2\omega_{ac}}$ darstellen:

$$F_{dc} = -\frac{\partial C}{\partial z} \left[\frac{1}{2} (V_{dc} - V_{CPD})^2 + \frac{V_{ac}^2}{4} \right] \quad (2.4)$$

$$F_{\omega_{ac}} = -\frac{\partial C}{\partial z} (V_{dc} - V_{CPD}) V_{ac} \sin(\omega_{ac} t) \quad (2.5)$$

$$F_{2\omega_{ac}} = \frac{\partial C}{\partial z} \frac{V_{ac}^2}{4} \cos(2\omega_{ac} t) \quad (2.6)$$

F_{dc} trägt zum Topographiesignal bei, $F_{\omega_{ac}}$ wird zur Messung der CPD genutzt und $F_{2\omega_{ac}}$ für Kapazitätsmikroskopie genutzt. $F_{2\omega_{ac}}$ wird bei einer reinen KPFM-Messungen durch einen Tiefpass herausgefiltert.

Aufgrund der Tatsache, dass nach 2.3 die Austrittsarbeiten von Spitze und Probe in V_{CPD} eingehen, kann entweder durch Kalibrierung der Spitze oder durch Verwendung einer bezüglich der Austrittsarbeit wohldefinierten Oberfläche, eine **absolute** Messung

der Austrittsarbeit durchgeführt werden.

Wie auch im Falle der Topographiemessung unterscheidet man in der Kelvin Probe Mikroskopie zwei unterschiedliche Messmodi. Bei der Amplituden-modulierten KPFM (AM-KPFM) wird die durch die Wechselspannung induzierte Schwingungsamplitude und bei der Frequenz-modulierten KPFM (FM-KPFM) die Variation des Frequenzverschiebungssignals Δf_0 minimiert. Diese Messmodi werden nun im folgenden Abschnitt genauer erläutert.

2.3.1 AM-KPFM

Wird für die Wechselspannungsfrequenz ω eine der Resonanzfrequenzen ω_0 des Cantilevers verwendet, so kann als Regelgröße für die Kelvin-Probe-Messung die Amplitude A des Cantilevers verwendet werden. Diese ist proportional zur elektrostatischen Kraft F_{el} . Wie in 2.5 zu sehen, wird die induzierte Amplitude genau dann minimal, wenn V_{dc} dem CPD-Wert entspricht. Typischerweise wird dieser Messmodus in Verbindung mit einer sogenannten Liftmode-Messung verbunden. Dabei wird im ersten Schritt die Topographie beispielsweise im Tapping-Mode aufgenommen, anschließend der Cantilever um einen bestimmten Abstand (meist 20-100 nm) in z -Richtung angehoben und dann im zweiten Durchgang die durch die mit der Resonanzfrequenz des Cantilevers betriebene Wechselspannung induzierte Amplitude mittels Lock-In Amplifiers gemessen und durch die Gleichspannung über eine Proportional-Integral-Regelung (kurz PI-Regelung) minimiert.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, statt der Resonanzfrequenz z.B. die 1. Harmonische des Cantilevers für die Wechselspannung zu nutzen. Dies hat den Vorteil, dass die Messung in einem einzigen Scanvorgang durchgeführt werden kann, da die CPD über die Amplitude der 1. Harmonischen ermittelt werden kann.

Im allgemeinen Fall kann man erwarten, dass die elektrostatische Anregung des Cantilevers und die elektrostatische Kopplung zwischen dem Anregungssignal und der PSD (Photo Sensitive Diode) zu einer Phasenverschiebung des Detektorausgangssignals führt. Die Phase ϕ_{Offs} des Referenzsignals kann gewählt werden. Der Regelkreis verschiebt dann die Gleichspannung V_{Bias} so, dass die Projektion beider Ausgangssignale auf die Referenzoszillatorachse minimiert wird.

Abhängig von der Phase des Referenzsignals wird so ein anderer Wert für V_{Bias} zur Projektion der elektrostatisch angeregten Oszillation benötigt um die Projektion des Crosstalk-Terms $C_t V_{ac}$ zu minimieren. Abbildung 2.5 zeigt die verschiedenen Komponenten des PSD-Ausgangs und der Referenzachse in der komplexen Ebene. Die Schwingung der Spitze weist eine Phasenverschiebung von $-\phi_{osc}$ und der Crosstalk von ϕ_{Ct} auf. Die Anregung liegt auf der X-achse (Realteil) und die Detektionsachse hat relativ dazu eine Phasenverschiebung von $-\phi_{offs}$. Falls die Anregungsachse senkrecht zur Detektionsachse liegt, ist entsprechend eine Minimierung durch den Kelvin-Regelkreis nicht mehr möglich. Daher ist im Idealfall nur in einem Bereich von 180 Grad eine korrekte Detektion der angeregten Amplitude möglich. Außerhalb dieses Bereiches läuft

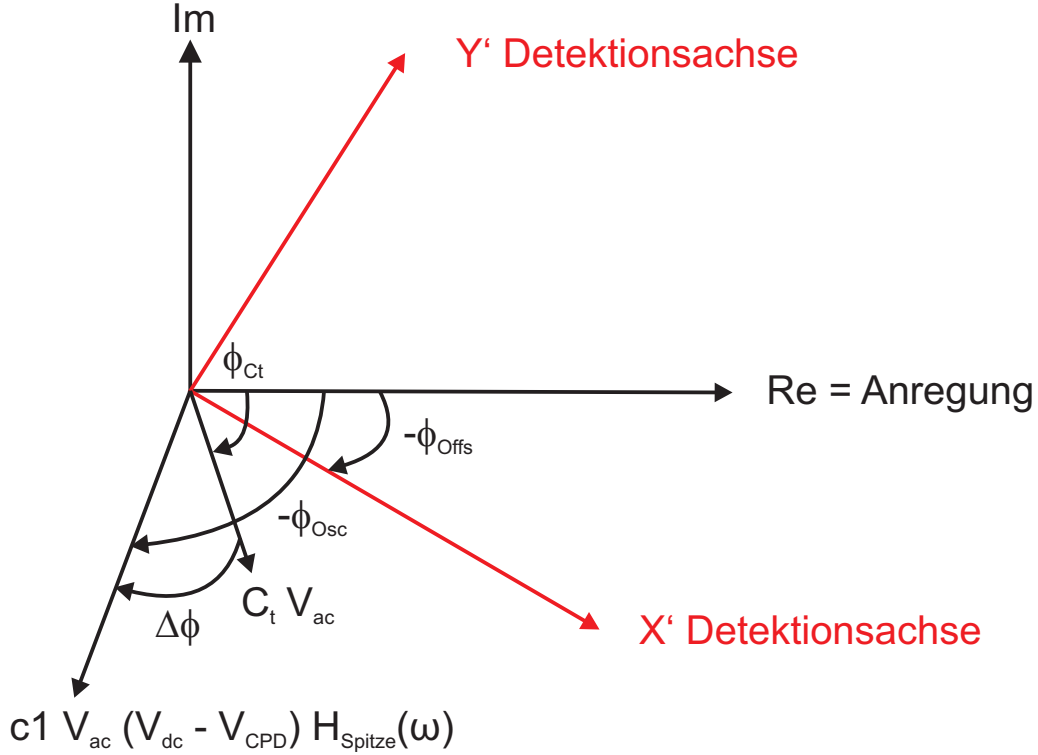


Abbildung 2.5: Zeigerdiagramm der Spitzenoszillation mit der Amplitude und der Phase, die abhängig von der Frequenz sind. Diese Frequenzabhängigkeit wird durch $H(\omega)$ ausgedrückt. Die Amplitude hängt dabei zusätzlich noch von der Differenz $V_{DC} - V_{CPD}$ und V_{ac} ab. Der Crosstalk Term C_t hängt dabei nur von V_{ac} ab. Die Phasendifferenz zwischen dem Crosstalkanteil und dem Spitzenoszillationsanteil beträgt $\Delta\phi$. Nachdem ein fester Phasenoffset $-\Phi_{Offs}$ eingestellt wurde, besteht das Ausgangssignal, das zur Regelung der Gleichspannung genutzt wird, aus der Projektion der Spitzenoszillation auf die Detektionsachsen X' und Y' .

der gemessene CPD-Wert und damit auch die angelegte Gleichspannung gegen unendlich, da die Projektion ihr Vorzeichen wechselt und somit auch die Regelungspolarität. Aber durch den Crosstalk-Term ist eine Abhängigkeit des gemessenen CPD-Wertes von der Phase zu beobachten. Um dies möglichst gering zu halten, sollte daher die Amplitude der Wechselspannung V_{ac} eher klein gehalten werden.

2.3.2 FM-KPFM

Der frequenzmodulierte KPFM Modus basiert wie der Name schon sagt auf der Modulation der Frequenzverschiebung aufgrund der Wechselspannung zwischen Spitze und Probe. Die Modulation wird dabei über einen Lock-In Verstärker detektiert. Das detektierte Signal ist dabei proportional zum Kraftgradienten:

$$\Delta f_0(\omega_{ac}) \propto \frac{\partial F_{\omega_{ac}}}{\partial z} = \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} (V_{dc} - V_{CPD}) V_{ac} \sin(\omega_{ac} t) \quad (2.7)$$

Wie in [8] gezeigt, muss in diesem Modus die Wechselspannungsfrequenz ω_{ac} in einem angemessenen Bereich liegen. Das untere Limit wird hier durch den Crosstalk mit dem Topographiesignal bzw. dem hierzu festgelegten df -Wert (typischerweise einige Hz) festgelegt. Liegt die verwendete Wechselspannungsfrequenz im Bereich der verwendeten Frequenzverschiebung, so wird diese zusätzlich durch die elektrostatische Kraft moduliert. Die Folge ist eine unerwünschte Oszillation des Spitze-Proben-Abstandes mit der Frequenz ω_{ac} . Auf der anderen Seite begrenzt die Bandbreite des Frequenz-Demodulators den nutzbaren Frequenzbereich für ω_{ac} nach oben. Die typischen Werte für die Wechselspannungsfrequenzen liegen zwischen 1-3 kHz bzw. die Amplituden zwischen 1-3 V.

Der FM-Modus wird in dieser Arbeit fast ausschließlich verwendet, da alle Messungen im UHV stattfinden und ein Vergleich mit AM-KPFM klare Vorteile bezüglich des Auflösungsvermögens zeigt. In [8] wurde anhand von dendritischen Goldinseln auf HOPG (**H**ighly **O**rdere**d** **P**yrolytic **G**raphite) gezeigt, dass dies bei kleineren Strukturen oftmals dazu führt, dass zu kleine CPD Werte im AM-Modus gemessen werden, da ein erhöhter Mittelungseffekt auftritt. Dieser ist auf den größeren Wechselwirkungsbereich der Spitze mit der Probe aufgrund der Proportionalität zur elektrostatischen Kraft zurückzuführen.

Im Allgemeinen hat der Zustand der Spitze einen nicht zu vernachlässigbaren Einfluss auf die gemessenen CPD-Werte. Dies wird im folgenden Abschnitt genauer ausgeführt.

2.3.3 Einfluss der Messspitze auf die Messwerte bei metallischen Oberflächen

In jeder Rasterkraftmikroskop-Messung, in der langreichweitige Kräfte, wie magnetische bzw. im Fall von KPFM elektrostatische Kräfte ausgenutzt werden, spielt die Messspitze eine erhebliche Rolle. In diesem Kapitel werden die in der Literatur wohl bekannten Einflüsse des Cantilevers, Spitzen-Konus bzw. -Apex für metallische und auch Halbleiteroberflächen aufgezeigt.

Wie in 2.3 bereits erläutert, ist die elektrostatische Kraft proportional zu $-\frac{\partial C}{\partial z}$. Die Kapazität des Spitze-Probe-Systems ist aber abhängig zum einen vom Abstand von Spitze und Probe, als auch von der Geometrie der Spitze bzw. des Cantilevers. Dieser Umstand wird tatsächlich auch zur Messung der elektrischen Polarisierbarkeit von Nanopartikeln genutzt [9]. Einer der ersten und einfachsten Modelle zur Beschreibung des Einflusses der Kapazität wurde Hochwitz et al. beschrieben [10]. Dieser beschrieb die Spitze vereinfacht als eine treppenförmige Anordnung von planparallelen Kondensatorplatten, wie in Abbildung 2.6 zu sehen. Diese Kondensatorplatten werden dann als untereinander parallel geschaltet angesehen. Die angelegte Spannung U_{dc} zur Kompensierung der elektrostatischen Kräfte ist hier gegeben durch:

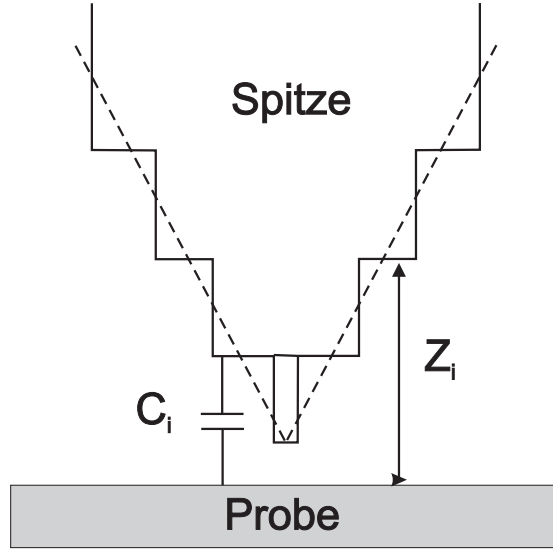


Abbildung 2.6: Tipstaircasemodell nach Hochwitz [10].

$$V_{dc} = \frac{\sum_i \frac{\partial C_i}{\partial z} V_{CPD_i}}{\sum_i \frac{\partial C_i}{\partial z}} \quad (2.8)$$

Dabei bezeichnet der Laufindex i einen der jeweiligen Kondensatorplatten und z_i ist dann der Abstand der Kondensatorplatte i zur Oberfläche. Bei diesem Modell gehen zwei wesentliche Vereinfachungen ein: Die Fläche unterhalb der Spitze wird unterschätzt und die Annahme der der Spitze als Anordnung von planparallelen Plattenkondensatoren ist nur gültig, falls der Abstand zwischen den Kondensatorplatten kleiner ist als ihre Fläche. Dies ist allerdings nicht gültig für ein KPFM-Aufbau.

Eine Verfeinerung dieses staircase-Modells durch Sadewasser et al. [8] berücksichtigt den Cantilever, der durch einen Quader unter Vernachlässigung seiner Länge angenommen wird. Da der Cantilever üblicherweise einen kleinen Winkel bezüglich der Probenoberfläche aufweist, hat auch der vordere Bereich des Cantilevers einen spürbaren Einfluss auf das Messignal. Bei diesem Modell ergibt sich, dass die laterale Auflösung stark von dem Probe-Spitze-Abstand d abhängt und zwischen 20 - 30 nm für d unter 10 nm liegt. Auch die Stärke des CPD-Wertes hängt von d ab. Für $d > 30$ nm liegt der gemessene Wert beim 0,02-fachen des theoretischen Wertes. Dieser Umstand führt zu der Schlussfolgerung, dass KPFM-Messungen an Luft (d liegt dort typischerweise bei 30 nm oder mehr aufgrund des Wasserfilms und dem deutlich kleineren Q-Faktor) eine um mindestens eine Größenordnung kleinere Sensitivität aufweist als UHV-Messungen. Belaidi et al. habe als erste ein präzises Modell entwickelt und benutzt, das die elektrostatische Kraft zwischen Probe und Cantilever/Spitze genauer beschreibt [11]. In ihrem Modell wird die Spitze als Kegel angenommen, an dessen Ende ein halbsphärischer Apex sitzt. Der Cantilever wird als V-förmig angenommen und hat einen kleinen Anstellwinkel zur Probenoberfläche. Bei ihren Berechnungen konnten im wesentlichen

drei Bereiche für d unterschieden werden. Für sehr kleine Abstände ($d < R$, wobei R der Apexradius ist) ist die elektrostatische Kraft F_{el} proportional zu $1/d$. Für mittlere Abstände ($R < d < L$, wobei L die Gesamtlänge der Spitze ist) ist eine Proportionalität zu $\ln(1/d)$ festgestellt worden. Schließlich ist F_{el} für große Abstände ($d > 1 \mu\text{m}$) proportional zu $1/d^2$, wie dies auch von makroskopischen Plattenkondensatoren zu erwarten ist.

Zusätzlich wurde in der Literatur das Auflösungsvermögen eines EFM abgeschätzt [12]. Die Auflösung wird dabei durch den räumlichen Abstand definiert bei dem 25% - 75% des CPD-Unterschiedes von 1 V gemessen wird. Dabei kam heraus, dass die Auflösung einigermaßen linear mit dem Spitze-Probe-Abstand skaliert. Für einen Apexradius von 10 nm und einem Cantileverwinkel von 10 Grad wurde eine laterale Auflösung von 10 nm bei $d = 5 \text{ nm}$ im Ultrahochvakuum bzw. von 200 nm bei $d = 30 \text{ nm}$ an Luft gefunden. Der Vergleich zwischen numerischen Ergebnissen und analytischen Ausdrücken führt unter der Einschränkung, dass $d/R < 0,5$ gilt, zu folgendem Zusammenhang für die Auflösung R_E :

$$R_E = 1,63\sqrt{Rd} \quad (2.9)$$

Dieses Modell wurde dann nochmal durch Leveque et al. [13] erweitert, der eine Analyse der Amplitude und der Phase des Cantilevers bei einer angelegten Biasspannung von 1 V mit einer konstanten Frequenz durchgeführt hat. Dabei wurde festgestellt, dass im linearen Bereich (Cantileverkrümmung viel kleiner als d) die laterale Auflösung durch folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$R_E = 1,047\sqrt{Rd} \quad (2.10)$$

Hudlet et al. [14, 15] haben analytische Ausdrücke für die elektrostatische Kraft zwischen leitfähigen Spitzen und metallischen Oberflächen abgeleitet und sie mit van-der-Waals Kräften verglichen. Zusammenfassend ist dabei herausgefunden worden, dass für Spitze-Probe-Abstände größer als 10 nm die elektrostatische Kraft dominant ist. Dies bedeutet, dass bei fast allen AFM-Messungen an Luft die Topographie hauptsächlich eine Abbildung der elektrostatischen Kräfte ist. Dennoch unterscheiden sich die Bilder kaum von van-der-Waals-Kraft dominierten Bildern, solange die Variation des Oberflächenpotentials nicht sehr groß ist [16].

Eine detaillierte Beschreibung des Unterschiedes bezüglich des räumlichen Auflösungsvermögens zwischen FM und AM-KPFM ist von Zerweck et al. ausgeführt worden [17]. Die Schlussfolgerungen waren folgende: (1) Die FM Messungen ergaben sehr gute Übereinstimmungen mit Ultraviolettphotospektroskopie-Messungen. (2) Die FM Methode erzielt die besten Resultate mit möglichst scharfen Spitzen, was sogar die Möglichkeit

eröffnet, atomare Auflösung im CPD-Bild zu erreichen. (3) Eine entsprechende Genauigkeit der gemessenen Werte im AM-Modus ist nur dann möglich, falls der Spitzenradius der Größe des abzubildenden Objektes entspricht bzw. kleiner ist.

2.3.4 Einfluss der Messspitze auf die Messwerte bei halbleitenden Oberflächen

Der wesentliche Unterschied zwischen einer metallischen Oberfläche, wie sie in vorigen Kapitel besprochen wurde, und einer halbleitenden Oberfläche ist, das deren Oberflächenpotential nicht konstant ist. Dieser entscheidende Unterschied wurde von Jacobs et al. bezüglich KPFM als erstes beschrieben [18]. Sie modellierten dabei die Halbleiteroberfläche als ein Set von idealen elektrischen Leitern mit jeweils konstantem Oberflächenpotential ϕ_i mit wechselseitiger kapazitiver Kopplung (siehe Abbildung 2.7). Nach

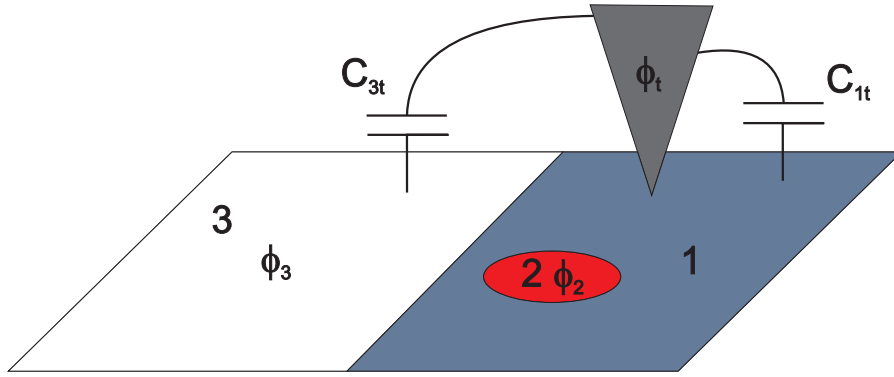


Abbildung 2.7: KPFM Modell für Halbleiteroberflächen nach [18]. Die Probe ist hierbei aufgeteilt in ein System von idealen Kondensatoren, deren elektrostatische Wechselwirkung untereinander durch wechselseitige Kapazitäten C_{ij} ausgedrückt wird.

der Analyse dieses Systems findet sich folgender Ausdruck für V_{dc} :

$$V_{dc} = \frac{\sum_{i=1}^n C'_{it} \cdot \phi_i}{\sum_{i=1}^n C'_{it}} \quad (2.11)$$

Hierbei ist $C'_{it} = \frac{\partial C_{it}}{\partial z}$ der Kapazitätsgradient zwischen dem Spitze und dem Proben-element i. Der Index t bezeichnet hier die Messspitze des Cantilevers. Dieser Ausdruck zeigt auf, das der gemessene CPD-Wert bestimmt ist durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, wobei jedoch jeder Oberflächenpotentialwert ϕ_i der Probenoberfläche berücksichtigt werden muss. Das heißt, nicht nur dort, wo die Spitze sich befindet, sondern jede Stelle i der Oberfläche mit dem Gewichtungsfaktor C'_{it} muss miteinbezogen werden. Für quasi unendlich ausgedehnte, leitfähige Oberflächen

ist das gemessene KPFM-Bild eine 2-dimensionale Faltung des gesamten Oberflächenpotentials mit einer Spitzentransferfunktion, $h(x, y)$, die durch die Spitzegeometrie definiert ist [19]:

$$V_{dc}(x_t, y_t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} h(x - x_t, y - y_t) \phi(x, y) dx dy \quad (2.12)$$

$$h(x - x_t, y - y_t) \equiv \lim_{\Delta x, \Delta y \rightarrow 0} \left[\left(\frac{C'(x - x_t, y - y_t)}{C_{tot}' \Delta x \Delta y} \right) \right] \quad (2.13)$$

Jacobs et al. haben diesen Formalismus genutzt, um die Antwort des KPFM-Systems zu berechnen und als Punktspreizfunktion (PSF) für verschiedene Spitzen- und Cantilevergeometrien darzustellen. Dabei wurden drei wesentliche Schlussfolgerungen gezogen:

1. Der Cantilever hat einen nicht zu vernachlässigbaren Einfluss auf die PSF selbst für Abstände zwischen Spitze und Probe von 15 μm
2. Eine möglichst kleine Cantilever-Breite wie -Fläche verbessern das KPFM - Auflösungsvermögen und -Sensitivität.
3. Die PSF wird durch die relative Geometrie von Spitze und Cantilever für einen festen Spitzen-Proben-Abstand bestimmt. Falls der Spitzenapexradius klein ist (10 nm), ist der Einfluss des Cantilevers auf die PSF größer. Für einen gegebenen Spitzenöffnungswinkel schärft ein größerer Spitzenapex (stumpfere Spitze) die PSF bzw. verbessert die laterale Auflösung.

Die oben gefundenen Zusammenhänge konnten auf Teststrukturen experimentell bestätigt werden. Rosenwaks et al. haben eine genaue Analyse des Einflusses der Spitze auf halbleitende Oberflächen durchgeführt [20]. Das heißt, es wurde berechnet, ob es eine signifikante Bandverbiegung nach der Minimierung der elektrostatischen Potentials gibt. Dabei wurde die elektrostatische Energie berücksichtigt, falls die Energiebänder aufgrund von Oberflächenzuständen nicht flach verlaufen und/oder Bandverbiegung auftritt. Ein Beispiel für n-dotiertes GaP wird in Abbildung 2.8 gezeigt: Die Abbildung 2.8 zeigt, dass die Oberflächen-Bandverbiegung durch die Anwesenheit der Spitze, ausgedrückt durch $(E_F - E_{is})$, wobei E_{is} das Oberflächen-Ferminiveau ist, fast überall Null ist außer in einem kleinen Bereich unterhalb der Spitze. Der Wert für die Bandverbiegung liegt bei dem in Abbildung 2.8 gezeigten Beispiel bei 6 mV. Diese Simulation wurde ebenfalls für eine angelegte Biasspannung von 0,6 V statt 0,1 V durchgeführt. Der Bandverbiegungswert stieg dabei von 6 mV auf 38 mV. Diese eher kleine Werte lassen sich folgendermaßen erklären: Das Spitzen-Vakuum-Halbleiter-System kann

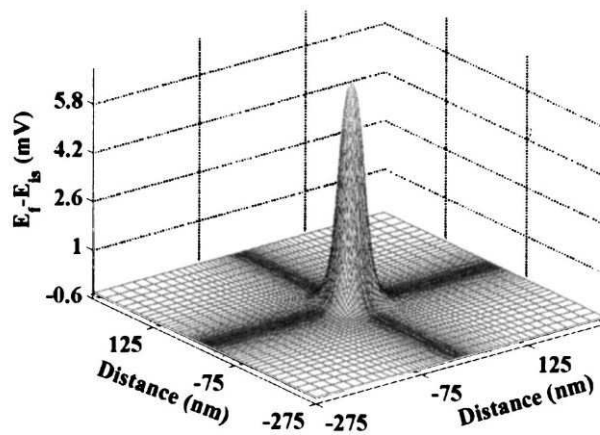


Abbildung 2.8: Berechnete lokale Bandverbiegung aus [20] für eine GaP-Probe ohne Oberflächenzustände (n-dotiert mit S und einer Ladungsträgerdichte von $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), Spitze-Probenabstand von 5 nm und einer angelegten Bias-Spannung von 0,1 V zwischen Spitze und Probe. Man erkennt die unter der Spitze auftretende Bandverbiegung von 6 mV.

als Serienschaltung zweier Kondensatoren, nämlich dem Spitzen-Vakuum-Halbleiter-System und der Halbleiter - Raumladungsregion angesehen werden. Daher wird eine von außen angelegte Spannung (in diesem Fall V_{CPD}) hauptsächlich an dem Kondensator mit der kleineren Kapazität abfallen. Daher wird der größte Teil der Spannung zwischen der Spitze und der Probe abfallen und daher ein vernachlässigbare Bandverbiegung induzieren.

In der Praxis ist hier anzumerken, das durch die Minimierung des CPD während einer KPFM-Messung, der Wert von 0,1 V, der oben am Beispiel von GaP angenommen wurde, meistens unterschritten wird. Allerdings bezieht sich dies nur auf die Gleichspannung, die zur Kompensierung angelegt wird. Die zur Regelung notwendige Wechselspannung V_{ac} jedoch hat ebenfalls einen Einfluss auf die Bandverbiegung. Bei AM-KPFM-Messungen werden typischerweise Wechselspannungsfrequenzen zwischen 75-300 kHz und relative kleine Amplituden von 100 mV verwendet. Hier kann der Wechselspannungsanteil tatsächlich vernachlässigt werden. Bei FM-KPFM-Messungen jedoch werden Frequenzen von 1-3 kHz und Amplituden von 1 - 2 V genutzt. Daher kann hier auch eine Spitzen-induzierte Bandverbiegung auftreten, die durch Auf- bzw. Entladung von Oberflächenzuständen entstehen kann. Dies muss bei dem in dieser Arbeit untersuchten Effekten von mechanischem Stress auf MoS_2 bzw. der Beurteilung der Dotierung berücksichtigt werden.

2.3.5 Einfluss des Cantilevers auf den CPD-Wert

Typischerweise ist die Cantileverschwingungs-Amplitude bei der Wechselspannungsfrequenz ω_{ac} deutlich kleiner als bei der Resonanzfrequenz ω_0 , die auch zur Topographiemessung genutzt wird. Daher kann während der Minimierung der elektrostatischen Kraft davon ausgegangen werden, das die Schwingung bei ω_0 als sinusförmig angenom-

men werden. Der Einfluss der sinusförmigen Cantileverschwingung auf die gemessene CPD-Werte kann in zwei Grenzfällen betrachtet werden:

- (1) Hochfrequenz KPFM-Controller. Hier wird die kleinste Kraft $F_{z,\omega}(t)$ für jeden Spitzen-Probe-Abstand angewendet und der Oberflächenpotential-Output gemittelt. In diesem Fall hat das gemessene Oberflächenpotential folgende Form:

$$V_{Messung}^{(1)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \phi_{Spitze}(t) |_{\min\{F_{z,\omega}(t)\}} dt \quad (2.14)$$

- (2) Niederfrequenz KPFM-Controller - in diesem Fall wird die gemittelte Kraft minimiert. Das gemessene Oberflächenpotential ist dann:

$$V_{Messung}^{(2)} = \phi_{Spitze} |_{\min\{\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F_{z,\omega}(t) dt\}} \quad (2.15)$$

Im Hochfrequenzfall geht jeder Spitze-Probe-Abstand mit dem gleichen Gewicht ein. Die PSF ist hier die Mittelung aller PSFs für verschiedene Abstände. Im Niederfrequenzbereich jedoch haben kleinere Abstände einen deutlich größeren Einfluss auf die gemittelte Kraft. Da in den meisten KPFM-Setups die Zeitkonstante für die PI-Regelung nicht viel kleiner als 1 ms und die Resonanzfrequenz größer als 70 kHz ist, ist die Methode (2) in den meisten Fällen zu nutzen.

Nach [21] kann die durch die Wechselspannung induzierte Kraft $F_{z,\omega_{ac}}(t)$ folgendermaßen geschrieben werden:

$$F_{z,\omega_{ac}}(t) = \{C'_{Cantilever}(z) [V_{Spitze} - V_{Global}] + C'_{Apex}(z) [V_{Spitze} - V_{Probe}]\} V_{ac} \sin(\omega_{ac}t) \quad (2.16)$$

Dabei bezeichnen $C'_{Cantilever}(z)$ bzw. $C'_{Apex}(z)$ die Ableitungen der Kapazitäten zwischen Cantilever bzw. Spitzenapex und Probe. Die Kraft wird bei einem KPFM-Experiment dann minimal für folgende Bedingung:

$$V_{Spitze} = [C'_{Cantilever} V_{Global} + C'_{Apex} V_{Probe}] / (C'_{Cantilever} + C'_{Apex}) \quad (2.17)$$

Dies bedeutet, dass der globale CPD-Wert eine größere Gewichtung durch den Cantilever und seine Form erhält und die lokalen CPD-Werte, die auf der Probe vorliegen durch den Spitzenapex erfasst werden. Somit hat der Cantilever hauptsächlich einen Offset-Effekt für die gemessenen CPD-Werte und selbst für kleine Spitzen-Probe-Abstände keinen Einfluss auf das Auflösungsvermögen.

2.4 Wirbelstrommikroskopie

In diesem Abschnitt werden nun einige grundlegende Überlegungen bezüglich der Wirbelstrommikroskopie präsentiert, wie sie durch Hoffmann [22] (Abschnitt 2.4.1) und Nalladega [23] (Abschnitt 2.5) eingeführt wurde.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, beruht die Wirbelstrommikroskopie nach Hoffmann auf der Erzeugung von Wirbelströmen in leitfähigen Bereichen von Proben durch die Oszillation einer magnetischen Spitze, wie sie standardmäßig in der Magnetkraftmikroskopie Verwendung findet. Abb. 2.9 zeigt dieses Grundprinzip anschaulich: Wie

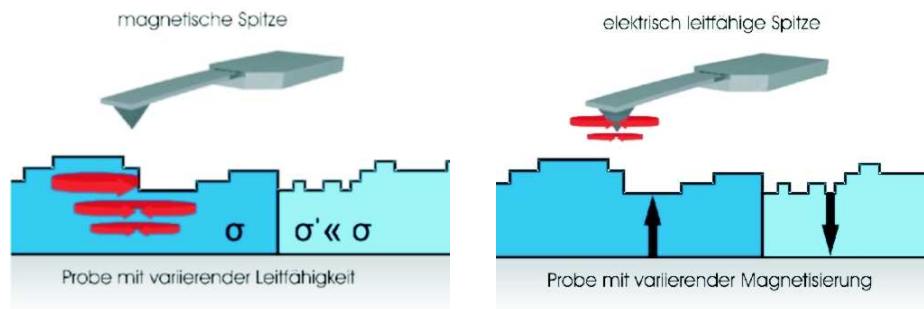


Abbildung 2.9: Links: Wirbelstrommikroskopie auf einer Probe mit unterschiedlicher Leitfähigkeit. Das Magnetfeld des Cantilevers erzeugt durch die Oszillation Wirbelströme in der Probe.

Rechts: In einer leitfähigen Spitze werden Wirbelströme durch verschiedene magnetische Domänen auf der Probenoberfläche erzeugt.

in Abb. 2.9 zu sehen, kann dabei sowohl die Leitfähigkeit als auch die Magnetisierungseigenschaften der Probe in der Kontrastbildung eine Rolle spielen. Hoffmann hat in seiner Arbeit den Tapping Modus in Kombination mit dem sogenannten Liftmode verwendet: Der Liftmodus ist ein von Veeco patentiertes Verfahren, bei dem die Spitze nach einem "normalen" Rasterschritt zur Aufnahme der Topographie um einen festgelegten Wert in z -Richtung angehoben wird und die zuvor gespeicherte Topographieinformation abgefahren wird.

Der Grund dafür liegt darin, dass man lang- und kurzreichweitige Wechselwirkungen trennen möchte. Dies ist gerade in Bezug auf die Wirbelstrommikroskopie wichtig, da sie eine langreichweitige Wechselwirkung darstellt. Typische Lifthöhen liegen hier üblicherweise zwischen 20 und 100 nm.

Bevor nun mit der Diskussion der Methode im Speziellen fortgefahren wird, sollen zunächst einige grundlegende Dinge über den theoretischen Hintergrund der Induktion von Wirbelströmen gesagt werden.

2.4.1 Theorie der Wirbelströme

Ausgangspunkt sind die Maxwell-Gleichungen für einen homogenen Körper mit konstanter Dielektrizität $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ und Permeabilität $\mu = \mu_0 \mu_r$:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.18)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.19)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.20)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.21)$$

Im Falle eines magnetischen Cantilevers können die äußeren Magnetfelder als klein angenommen werden. Dadurch linearisieren sich die entsprechenden Antworten des Systems zu:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.22)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (2.23)$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (2.24)$$

Dies soll sowohl für die leitfähigen Bereiche der Probe als auch im Außenraum (Dielektrizität ϵ_0 und Permeabilität μ_0) gelten.

Durch Verknüpfung der Gleichungen erhält man:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{V} = -\rho\mu \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{V}}{\partial t^2} \quad (2.25)$$

bzw. für den Außenraum:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{V} = -\mu_0\epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{V}}{\partial t^2} \quad (2.26)$$

Hierbei steht \vec{V} für jeweils eines der vorkommenden physikalischen Größen ($\vec{E}, \vec{B}, \vec{H}, \vec{D}, \vec{j}$). Durch Einführung eines Vektorpotentials lassen sich diese Differentialgleichungen weiter vereinfachen. Für dieses Vektorpotential soll gelten:

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (2.27)$$

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \nabla \Phi \quad (2.28)$$

Man erhält dann unter der Annahme der Vernachlässigung von externen Strömen, freien Ladungsträgern und magnetischen Monopolen für den Innenraum des Körpers:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{A} = \rho\mu \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} \quad (2.29)$$

bzw. für den Außenraum:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{A} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\delta^2 \vec{A}}{\delta t^2} \quad (2.30)$$

Für unsere Zwecke ist es nun angemessen, davon auszugehen, dass die einzelnen Felder jeweils harmonisch mit der Zeit variieren. Daraus folgt für das Vektorpotential im Innenraum:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{A} = i\omega\rho\mu\vec{A} + \mu\epsilon\omega^2\vec{A} \quad (2.31)$$

Aufgrund der relativ hohen Leitfähigkeit von Metallen sowie im Vergleich zu optischen Frequenzen sehr kleinem ω erhält man in recht guter Näherung:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{A} - i\omega\rho\mu\vec{A} = 0 \quad (2.32)$$

Im Außenraum gilt:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{A} = 0 \quad (2.33)$$

Diese beiden Gleichungen (für den Innenraum die Vektor-Helmholtzgleichung und im Außenraum die Vektor-Laplace-Gleichung) sind nun in Abhängigkeit der Proben- und Spitzengeometrie unter der üblichen Beachtung der Randbedingung an der Grenzfläche bzw. im Unendlichen zu lösen. Man erhält dann das Vektorpotential \vec{A} und kann daraus sowohl die Wirbelstrom-erzeugenden als auch die durch die Wirbelströme erzeugten magnetischen Felder berechnen. Da sich auch die elektrischen Felder entsprechend aus diesem Vektorpotential ergeben, kann man auch die Wirbelstromdichte und die daraus resultierende Kraftdichte \vec{f} auf ein Stromfilament im magnetischen Feld angeben:

$$\vec{f} = \oint j \cdot \vec{B} \times d\vec{l} \quad (2.34)$$

Die momentane Gesamtkraft auf die Wirbelströme ist dabei betragsmäßig gleich der Kraft, die auf die Quelle der Wirbelströme (in unserem Fall die oszillierende magnetische Spitze) wirkt. Dies ist auch als Lenz'sches Prinzip bekannt.

Die in der Probe erzeugten Wirbelströme erfahren aufgrund des Ohm'schen Widerstandes bzw. Leitfähigkeit σ der Probe folgende momentane Verlustleistung:

$$P = \frac{1}{2\rho} \int d^3r j j^* \quad (2.35)$$

Diese Energie dissipiert dann in Form von Wärme im Festkörper (Joule'sche Wärme) und wird der Schwingungsenergie des Cantilevers entzogen.

Es wird an dieser Stelle darauf verzichtet, die Lösung der Helmholtzgleichung speziell für die Spitze-Probe-Geometrie explizit darzustellen. Sie kann in aller Ausführlichkeit in der Arbeit von Bernhard Hoffmann nachgelesen werden. Es soll hier nur eine kurze Zusammenfassung seiner Überlegungen und Ergebnisse angegeben werden:

Zunächst kann man die Spitze näherungsweise durch eine Leiterschleife beschreiben,

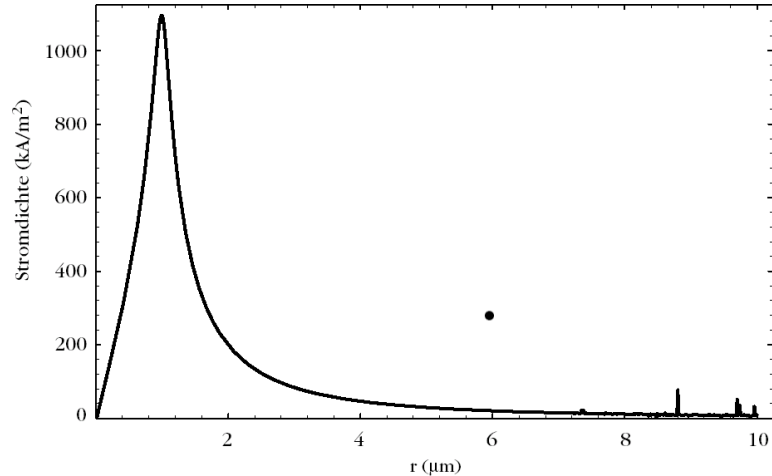


Abbildung 2.10: Stromdichteverteilung in einer Probe in der Leiterschleifennäherung [22]

das heißt, dass die im allgemeinen unbekannte Spitzengeometrie und auch die damit einhergehende genaue Struktur des Streufeldes in dieser Näherung vernachlässigt wird. Ein typischer Verlauf für die Stromdichteverteilung, die sich unter diesen Annahmen ergibt, ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Hierbei hatte die Stromschleife einen Durchmesser vom $1\text{ }\mu\text{m}$, das Dipolmoment m ergab sich zu 10^{-14} Am^2 , die Amplitude betrug 98 nm und die Frequenz der Schwingung war 10^4 Hz .

Die typischen Werte für die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse liegen bei 34 nm für die Amplitude und 75 kHz für die Frequenz des Cantilevers. Das magnetische Dipolmoment der Spitzen ist im allgemeinen unbekannt. Aus bereits veröffentlichten Arbeiten zur Bestimmung des magnetischen Streufeldes ergibt sich, dass sich selbst magnetisch beschichtete Cantilever aus der gleiche Charge erheblich in ihren magnetischen Dipolmomenten unterscheiden [24, 25, 26] .

Zudem wird deutlich, dass der magnetisch aktive Bereich der Spitzen auch von der Probengeometrie abhängt. Grob gesagt, ist das magnetisch aktive Volumen der Spitze die räumlich senkrechte Projektion der leitfähigen Bereiche, die sich momentan unterhalb der schwingenden Spitze befinden, auf die Spitzengeometrie. Neben der Leiterschleife lässt sich die Spitze auch als magnetischer Monopol bzw. als Dipol annähern. Die dabei auf den Cantilever wirkenden Kräfte liegen für sowohl die Monopol- als auch die Dipolnäherung im sub-pN-Bereich, was auch für ein Rasterkraftmikroskop an der Grenze des messbaren Bereichs liegt. Die dort auftretenden Kräfte liegen typischerweise zwischen $50\text{-}100\text{ pN}$, sind also um etwa 2 Größenordnungen stärker. Die Diskrepanz zwischen dem im AM-Modus von Hoffmann und auch im Rahmen dieser Arbeit erzielten Phasenkontraste für große Abstände und den theoretisch zu erwartenden Kräften wurde bereits diskutiert [27].

Hoffmann verweist hierbei vor allem auf die möglicherweise starke Unterschätzung der Größe des realen Spitzenstreufeldes. Zudem wird darauf hingewiesen, dass durchaus auch magnetische Ladungen der Spitze aufgrund des sehr kleinen Spitze-Probe-Abstandes zu berücksichtigen wären. Im Rahmen meiner Diplomarbeit von 2009 wurde in einem Experiment der Einfluß von äußeren Magnetfeldern auf den Phasenkontrast

untersucht [28]. Dabei stellte sich heraus, das sich der Phasenkontrast tatsächlich durch ein senkrecht zur Oberfläche gerichtetes Magnetfeld beeinflussen lässt. Allerdings konnte auch festgestellt werden, das sich der Cantilever in der Halterung relativ stark bewegt hat. Damit ist neben der Magnetisierung der Spitze auch ein mechanischer Einfluss für die Phasenkontraständerung möglich.

In der Dipolnäherung benutzt man folgendes Feld:

$$\vec{H} = \frac{m}{4\pi[r^2 + (z-d)^2]^{5/2}}[3(z-d)r\vec{e}_r - (r^2 - 2(z-d)^2)\vec{e}_z] \quad (2.36)$$

Für die Wirbelstromdichte innerhalb der Probe erhält man dann folgenden Abhängigkeit:

$$\vec{j} = -\frac{3\sigma\mu_0\mu_r m r (d-z)}{4\pi[r^2 + (d-z)^2]^{5/2}}\dot{d}\vec{e}_\Phi \quad (2.37)$$

Daraus ergibt sich dann folgende Kraft:

$$\vec{F} = -\frac{\sigma(\mu_0\mu_r)^2 m^2 \dot{d}}{54\pi d^3} \quad (2.38)$$

Für die Verlustleistung (oder Dissipation) erhält man:

$$P = \frac{\sigma(\mu_0\mu_r)^2 m^2 \dot{d}^2}{54\pi d^3} \quad (2.39)$$

Man beachte hier, daß die Verlustleistung proportional zum Quadrat der Geschwindigkeit \dot{d} der Cantileverbewegung in z -Richtung ist und somit durch Erhöhung der Frequenz des Cantilevers entsprechend ansteigt.

Die in Hinblick auf diese Arbeit wohl wichtigste Eigenschaft der induzierten Wirbelströme ist also, daß sie prinzipiell als dissipativ anzusehen sind. Wie man aus der Simulation der Kraftkurve in Abb.2.11 deutlich sehen kann, ist die Kraft für Hin- und Rückweg der Spitze verschieden, wodurch Hysteresis und damit Dissipation auftritt. Die Fläche zwischen den Kurven entspricht hierbei genau der Joule'schen Wärme. Dies ist auch der entscheidende Grund, warum Wirbelstrommikroskopie im UHV betrieben werden sollte, da hier diese Eigenschaft getrennt von allen anderen Arten der Wechselwirkung gemessen werden kann.

Im Rahmen meiner Diplomarbeit [28] wurde entsprechende Versuche gemacht. Dabei zeigte sich insgesamt jedoch ganz klar, daß signifikante langreichweitige Beiträge der Dissipation sowohl im Liftmode als auch in der dynamischen Kraftspektroskopie im FM-Modus im Allgemeinen nicht messbar waren. Die einzige Ausnahme bildete eine Messung auf Graphen mit einem Cantilever, der eine um den Faktor 2 erhöhte Resonanzfrequenz aufwies.

Dies stimmt auch mit den durch Simulation in unserer Arbeitsgruppe erhaltenen Ergebnissen überein. In der Bachelorarbeit von Lukas Gathmann konnte festgestellt werden, das die theoretisch zu erwarteten dissipierten Energien durch Wirbelströme um mindestens 4 Größenordnungen kleiner sind als die gemessenen Werte [30]. Als Resümee

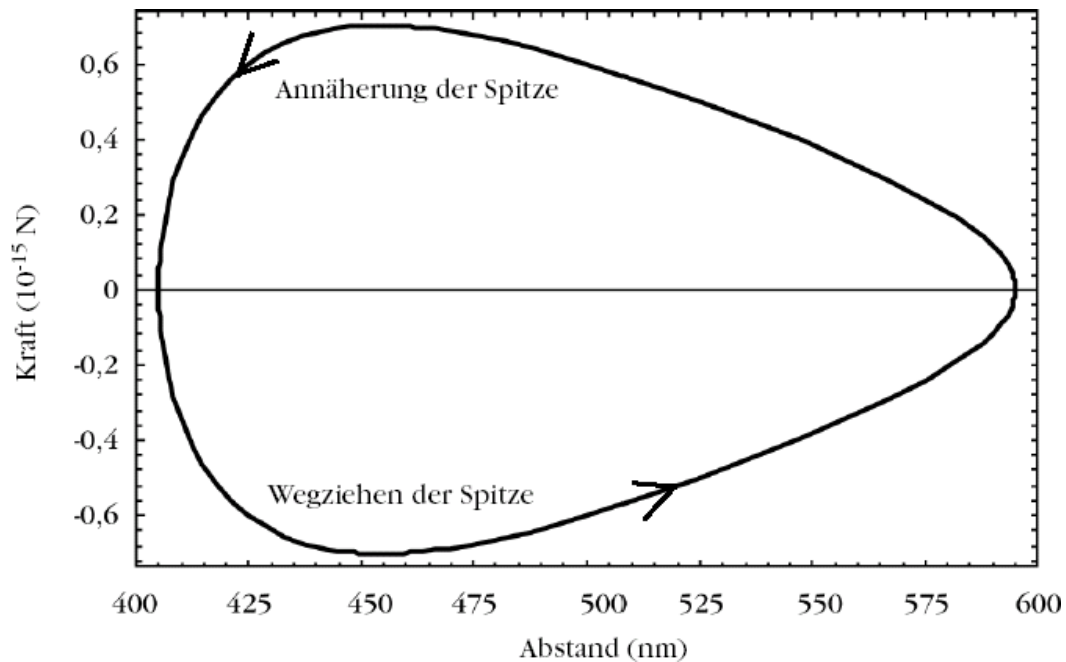


Abbildung 2.11: Kraftkurve eines magnetischen Cantilevers unter der Dipolnäherung [29]

kann dabei zum einen gesagt werden, dass die intrinsischen magnetischen Momente einer handelsüblichen MFM-Spitze vermutlich deutlich kleiner sind als gedacht, allerdings möglicherweise eine Kompensation dieses Nachteils durch höhere Frequenzen und Stärken des Magnetfeldes möglich ist. Genau dies soll in der vorliegenden Arbeit untersucht werden.

2.4.2 Skineffekt

Da in dieser Arbeit mit höheren Frequenzen der angewendeten Magnetfelder gearbeitet werden soll, muss der sogenannte Skineffekt erläutert werden, da dieser für die Berechnung der tatsächlich auftretenden Ströme bzw. Magnetfelder der Minispule entsprechend berücksichtigt werden muss.

Der Skin-Effekt hat zur Folge, dass im Inneren eines Leiters die Stromdichte niedriger ist als an der Oberfläche (bzw. Haut) des Leiters, wenn dieser durch einen hochfrequenten Wechselstrom durchflossen werden. Dies führt bei zwei ansonsten baugleichen Spulen dazu, dass sie einen mit der Wechselspannungsfrequenz ansteigenden effektiven elektrischen Widerstand zeigen. Die Spulen weisen dabei dieselben Widerstandseigenschaften bei Gleichstrom auf.

Zur Herleitung der Zusammenhänge der Frequenz des Wechselstroms und dem effektiven Widerstand eines Leiters betrachte man zunächst einen Rundleiter mit Innenradius r_0 und mit einer homogenen Stromverteilung. Der Stromfluss induziert nun ein magnetisches Feld inner- als auch außerhalb des Leiters. Die Amplitude des Feldes kann über

das Ampere'sche Gesetz bestimmt werden:

$$\oint \vec{H} d\vec{l} = \int \int J_z d\vec{A} \quad (2.40)$$

Der Integrationsweg verläuft dabei entlang eines Kreise um den Mittelpunkt des Leiters. Bei Integration ausserhalb des Leiters muss dann gelten:

$$\oint \vec{H} d\vec{l} = 2\pi r H = I \quad (2.41)$$

Damit gilt für das H -Feld ausserhalb des Leiters:

$$H_{r>r_0} = \frac{I}{2\pi r} \quad (2.42)$$

Innerhalb des Leiters nimmt der Strom proportional zur umschlossenen Fläche ab:

$$\oint \vec{H} d\vec{l} = J_z \pi r^2 = \frac{I}{r_0^2} r^2 \quad (2.43)$$

Damit folgt für das H -Feld innerhalb des Leiters:

$$H_{r<r_0} = \frac{I}{2\pi r_0} \frac{r}{r_0} \quad (2.44)$$

Bei dem hier betrachteten Fall einer homogene Stromverteilung zeigt sich also, dass die Amplitude des H -Feldes direkt proportional zum Strom I ist. Damit liegt bei einem zeitlich veränderlichen Strom auch ein zeitlich veränderliches H -Feld vor.

Nachfolgend wird nun die yz -Ebene des Leiters betrachtet (siehe Abbildung 2.12): Man

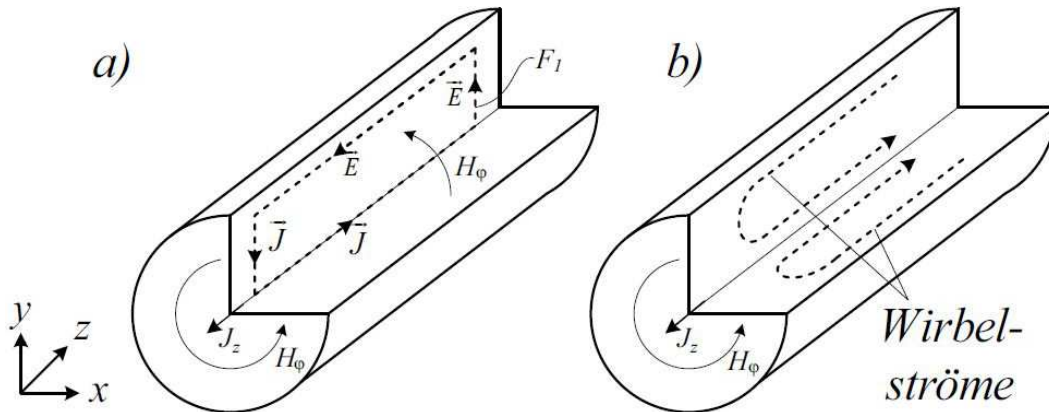


Abbildung 2.12: Wirbelstrominduktion in einem von Wechselstrom durchflossenen Leiter (aus [31]). Hier zeigt sich, dass der induzierte Stromfluss im Zentrum des Leiters entgegen und zum Rand hin mit der ursprünglichen Stromrichtung läuft.

sieht, dass durch die Fläche F_1 (siehe Abbildung 2.12) in der yz -Ebene ein zeitlich veränderliches H - bzw. B -Feld hindurchfließt. Dies führt nach dem Faraday'schen Gesetz zu einem entlang des Integrationsweges um die Fläche F_1 induzierten elektrischen Feld:

$$\oint \vec{E} d\vec{l} = -\frac{d}{dt} \int \int \vec{B} d\vec{A} \quad (2.45)$$

Nach dem Ohm'schen Gesetz $\vec{J} = \sigma \vec{E}$ ergibt sich so ein Stromfluss entlang des Integrationsweges. Dieser wechselt seine Richtung allerdings in Abhängigkeit davon, ob man sich im Zentrum (entgegengesetzt der ursprünglichen Stromrichtung) oder am Rand des Leiters (mit der ursprünglichen Stromrichtung) befindet.

Damit ist ein wesentliches Merkmal des Skinneffektes gezeigt, nämlich dass die Stromdichte zum Zentrum des Leiters hin abnimmt und in der "Haut" des Leiters am größten ist. Der Gesamtstrom innerhalb des Leiters bleibt dabei aber gleich.

Erhöht man nun die Frequenz des Wechselstroms wird die Umverteilung zum Rand des Leiters immer größer wie in Abbildung 2.13 a zu sehen. In Abbildung 2.13 b ist der

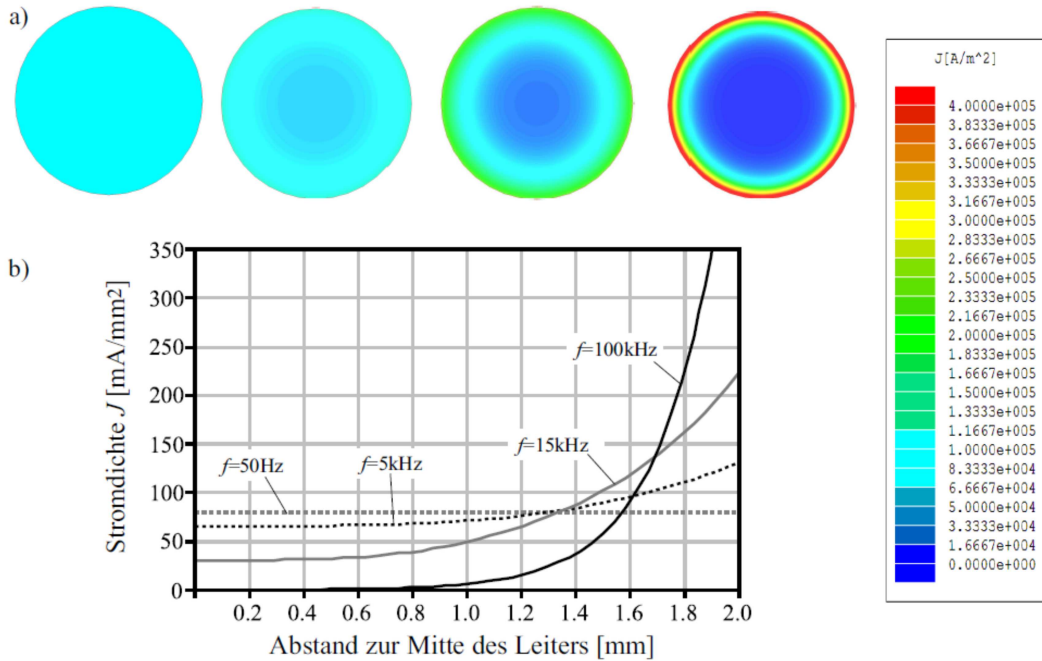


Abbildung 2.13: Frequenzabhängigkeit der Stromverteilung für einen Leiter mit 2 mm Durchmesser, 1 A Strom und Frequenz f von 50 Hz, 5 kHz, 15 kHz und 100 kHz (aus [31]). Man erkennt deutlich die zunehmende Verdrängung des Stroms hin zum Rand des Leiters bei ansteigender Frequenz.

Betrag der Stromdichte als Funktion des Abstandes zum Leiterzentrum ($x = 0$) aufgetragen. Man sieht dabei, dass für Frequenzen von 100 kHz oder mehr die Stromdichte im Zentrum des Leiters quasi 0 beträgt. Damit könne auch keine negativen Stromwerte auftreten, da ja im Zentrum kein elektrisches Feld vorhanden ist.

Am Verlauf der Kurve erkennt man bereits eine exponentielle Abhängigkeit der Stromdichte vom Abstand zum Zentrum des Leiters. Somit lässt sich die sogenannte Skintiefe δ definieren. Sie ist derjenige Abstand vom Rand des Leiters, bei dem die Stromdichte auf $1/e$ seines ursprünglichen Wertes abgenommen hat. Die Skintiefe ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega \kappa \mu}} \quad (2.46)$$

Dabei ist ω die Frequenz des Wechselstroms, κ der spezifische Widerstand und μ die absolute Permeabilität des Leiters.

Um anschaulich zu verstehen, wie sich der effektive Widerstand des Leiters in Abhängigkeit der Wechselstromfrequenz verhält, kann man sich statt eines vollständigen Drahtes auch einen innen ausgehöhlten Folienleiter vorstellen. Durch die erhöhte Stromdichte in einem räumlich relativ kleinen Bereich, nimmt der Spannungsabfall entlang des Stromflusses zu. Dies führt nach dem Ohm'schen Gesetz dazu, dass ein mit Wechselstrom durchflossener Leiter einen höheren elektrischen Widerstand aufweist im Vergleich zu Gleichstrom. Dies ist in Abbildung 2.14 gezeigt: Um einen Näherungsausdruck

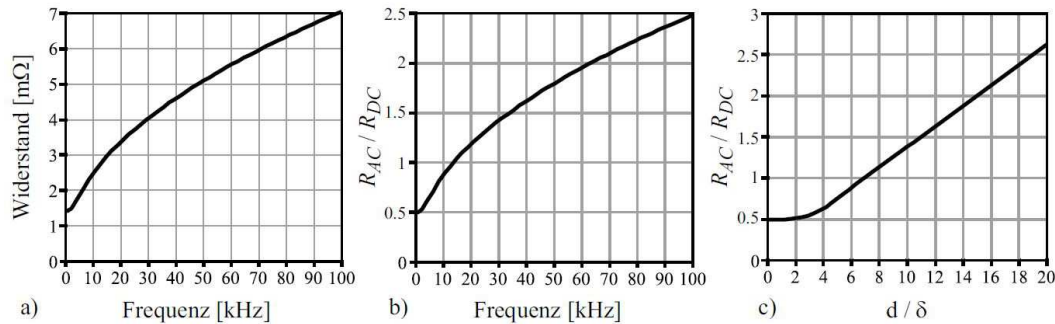


Abbildung 2.14: a) Verlauf des Widerstandes eines Runddrahtes aus Kupfer mit $r_0 = 2$ mm als Funktion der Frequenz. b) Verhältnis des AC-Widerstandes zu DC-Widerstand $R(f)$ für den gleichen Runddraht. c) Allgemein: R_{AC}/R_{DC} als Funktion des Verhältnisses Durchmesser zu Skintiefe (aus [31]).

für das Verhältnis der beiden Widerstände bei Gleichströmen bzw. Wechselströmen zu erhalten, betrachtet man den nach r differenzierten Ausdruck für 2.40 unter Ausnutzung des Ohmschen Gesetzes und erhält folgenden Zusammenhang:

$$\frac{\partial H}{\partial r} + \frac{1}{r}H = \sigma E \quad (2.47)$$

Nun differenziert man 2.45 nach r und erhält dann:

$$\frac{\partial E}{\partial r} = \mu \frac{\partial H}{\partial t} \quad (2.48)$$

Durch Differenzierung von 2.47 nach t und Ausnutzung von 2.48 erhält man schließlich folgende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial E}{\partial r} = \sigma \mu \frac{\partial E}{\partial t} \quad (2.49)$$

Da in den Wirbelstromexperimenten nur sinusförmige Felder vorkommen, kann hier als Lösung ein Produktansatz gemacht werden:

$$E(r, t) := E(r) \sqrt{2} e^{i\omega t} \quad (2.50)$$

Der Betrag dieser komplexen Funktion gibt dabei den Effektivwert des E -Feldes an. Setzt man diesen Ansatz nun in 2.49 ein, ergibt sich:

$$\frac{d^2 E}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dE}{dr} + k^2 E = 0 \quad (2.51)$$

Dabei ist $k^2 := -i\omega\sigma\mu$ und $k = (1-i)\sqrt{\frac{1}{2}\omega\sigma\mu}$. Mit 2.48 erhält man so die H -Feldstärke:

$$H = \frac{1}{i\omega\mu} \frac{dE}{dr} \quad (2.52)$$

2.51 ist eine Differentialgleichung, deren Lösungen die Besselschen Funktionen 0-ter Ordnung sind. Durch die Bedingung, dass die Funktion bei $r=0$ endlich sein muss, ist die Lösung eine Besselfunktion erster Art:

$$J_0(kr) = \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(-1)^n \left(\frac{kr}{2}\right)^{2n}}{n!^2} \quad (2.53)$$

Damit ist das elektrische Feld bis auf eine Konstante c bestimmt:

$$E(r) = cJ_0(kr) \quad (2.54)$$

Nach 2.52 kann die H -Feldstärke durch Ableitung nach r berechnet werden. Daher ist H eine Besselfunktion erster Ordnung:

$$H(r) = -c \frac{k}{i\omega\mu} J_1(kr) \quad (2.55)$$

Die Konstante c lässt sich durch die Bedingung aus dem Durchflutungsgesetz bestimmen, nämlich dass bei Integration am Rand des Leiters gelten muss:

$$H \big|_{r_0} 2\pi r_0 = I \quad (2.56)$$

Für c ergibt sich damit:

$$c = -\frac{i\omega\mu}{2\pi r_0 k} \frac{I}{J_1(kr_0)} \quad (2.57)$$

Für die E -Feldstärke und die Stromdichte gelten damit folgende Ausdrücke:

$$E(r) = -\frac{i\omega\mu}{2\pi r_0 k} I \frac{J_0(kr)}{J_1(kr_0)} = \frac{Ik}{2\pi r_0 \rho} \frac{J_0(kr)}{J_1(kr_0)} \quad (2.58)$$

$$J(r) = \frac{Ik}{2\pi r_0} \frac{J_0(kr)}{J_1(kr_0)} \quad (2.59)$$

Bei niedrigen Frequenzen, also bei kleinem Argument kr , kann die Besselfunktion 0-ter Ordnung als $J_0 \approx 1$ genähert werden. Genauso gilt dann $J_1 \approx \frac{1}{2}kr_0$. Damit ergibt sich für die Stromdichte:

$$J = \frac{I}{r_0^2 \pi} \quad (2.60)$$

Damit ist die Stromdichte unabhängig vom betrachteten Punktes innerhalb des Drahtes. Dies ist für niedrige Frequenzen auch zu erwarten. Die elektrische Feldstärke E gibt

an, wie die Spannung entlang des Leiters abfällt. Wir betrachten nun einen Leiterabschnitt der Länge l . Der Spannungsabfall längs einer Mantellinie ($r = r_0$) ist bestimmt durch den Wechselstromwiderstand R und die Induktivität L_i . Es gilt:

$$I(R + i\omega L_i) = El = \frac{Ikl}{2\pi r_0 \rho} \frac{J_0(kr)}{J_1(kr_0)} \quad (2.61)$$

Durch Gleichsetzen der reellen und imaginären Teile von 2.61 könne die Größen R und L_i bestimmt werden. R ist hier der Wechselstromwiderstand und L_i gibt den Beitrag des Magnetfeldes im Leiterinneren zur Induktivität des Stromkreises an. Sie wird als innere Induktivität bei Wechselstrom bezeichnet. Zur Betrachtung des Verhaltens des Wechselstromwiderstandes für hohe und kleine Frequenzen setzt man:

$$x = \frac{r_0}{2} \sqrt{\pi f \rho \mu} \quad (2.62)$$

Zudem benutzt man das für den Gleichstromwiderstand R_0 gilt:

$$R_0 = \frac{1}{r_0^2 \pi \kappa} \quad (2.63)$$

Über die Potenzreihe 2.53 ergibt sich damit für kleine Werte ($x < 1$):

$$\frac{R}{R_0} = 1 + \frac{1}{3}x^4, \quad (2.64)$$

bzw.

$$\frac{\omega L_i}{R_0} = x^2 \left(1 - \frac{x^4}{6}\right) \quad (2.65)$$

Für große Werte ($x > 1$) hingegen gilt dann:

$$\frac{R}{R_0} = x + \frac{1}{4} + \frac{3}{64x}, \quad (2.66)$$

$$\frac{\omega L_i}{R_0} = x - \frac{3}{64x} + \frac{3}{128x^3} \quad (2.67)$$

Bei sehr hohen Frequenzen wird $\omega L_i = R$. Somit lässt sich der effektive Widerstand der Minispule für eine gegebene Wechselspannungsfrequenz bestimmen.

2.5 Wirbelstrommikroskopie mittels Minispule

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun ein weiterer Versuch unternommen, mit Hilfe von äußeren zeitlich wohl definiert veränderlichen Magnetfeldern, eine messbare Wirbelstrominduktion zu erreichen. Dabei soll zum einen die Idee der höheren Frequenzen für die Magnetfelder, als auch die Verstärkung der Wirbelstrom erzeugenden Magnetfeldstärke berücksichtigt werden. In diesem Abschnitt sollen die theoretischen Grundlagen

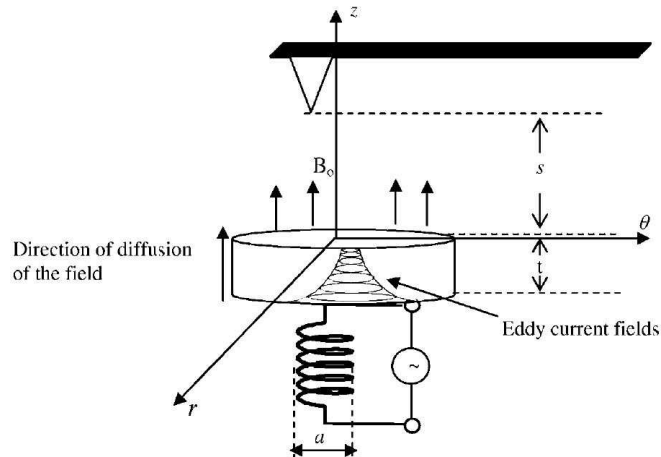


Abbildung 2.15: Eine kleine Minispule unterhalb einer nicht-magnetischen aber elektrisch leitfähigen Probe erzeugt einen Wirbelstrom, der aufgrund des Skin-Effektes exponentiell zur Oberfläche hin abnimmt (Abb. aus [23]).

für diese Methode erläutert werden.

Die Grundidee wurde bereits von Nalladega et al. an einer polykristallinen Zwei-Phasen Titan Legierung an Luft durchgeführt [23].

In Abbildung 2.15 ist der von Nalladega genutzte Grundaufbau gezeigt: Dieser Aufbau wurde dabei an Luft mit einem magnetischen Cantilever und im Contact Modus inkl. Liftmode betrieben. Der kontrastgebende Mechanismus nach Nalladega ist bei diesem Experiment folgender: Das durch die Magnetspule erzeugte Magnetfeld wird mit einer der Resonanzfrequenzen des Cantilevers betrieben (Eigenfrequenz oder Harmonische). Dadurch wird der magnetische Cantilever von außen zur Schwingung angeregt. Da im Contact-Modus gearbeitet wird, wird der Cantilever nicht von außen durch einen Ditherpiezo zur Schwingung angeregt, sodass die detektierte Amplitude fast ausschließlich (bis auf thermische Anregung) durch das Magnetfeld verursacht wird.

Beim Rastern über verschiedenen leitfähigen Bereiche der Probe wird dann der magnetische Fluss an der Oberfläche durch die Wirbelströme nach dem Lenz'schen Prinzip je nach Leitfähigkeit mehr oder weniger stark abgeschwächt. Dadurch wird dann im Amplitudenbild ein der Leitfähigkeit entsprechendes Bild erzeugt. Bereiche höherer Leitfähigkeit werden dann durch eine Abschwächung der "Eddy"-Amplitude (vom engl. eddy: Strudel) angezeigt. Als Eddy-Amplitude wird nachfolgend die durch das Magnetfeld angeregte Cantilever-Amplitude bezeichnet, da sie durch Wirbelströme entsprechend verändert wird. In Abbildung 2.16 ist eine Messung aus [23] gezeigt. Die Auflösung bei diesem Beispiel betrug allerdings nur $1\ \mu\text{m}$ oder weniger aufgrund der Größe der auftretenden Körner. Daraufhin wurde dieses Experiment mit in Polymermatrix eingebetteten Kohlenstoff Nanoröhrchen wiederholt. Diese Röhrchen haben dabei einen Durchmesser zwischen 20 und 100 nm. Abb. 2.17 zeigt das entsprechende Ergebnis. Ein großer Nachteil des von Nalladega genutzten Setups ist zum einen, dass die Topographie grundsätzlich im Contact-Modus aufgenommen wird. Dies ist aber gerade das, was ja im Gegensatz zur üblichen Leitfähigkeitsmessung mittels einer 4-Punkt-Sonde

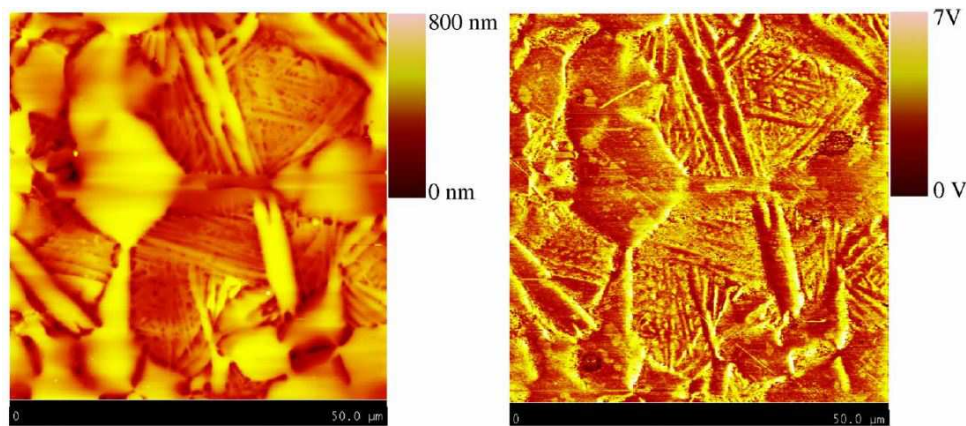


Abbildung 2.16: Links: Die Topographie der Ti-6Al-4V Oberfläche. Die Scangröße beträgt $50 \times 50 \mu\text{m}^2$.

Rechts: Der Kontrast in der Amplitude bei einer Anregungsfrequenz von 92 kHz. Man beobachtet einen Kontrast zwischen den großen α -Körnern bzw. -Plättchen und den α - und β -Körnern. (Abb. aus [23]).

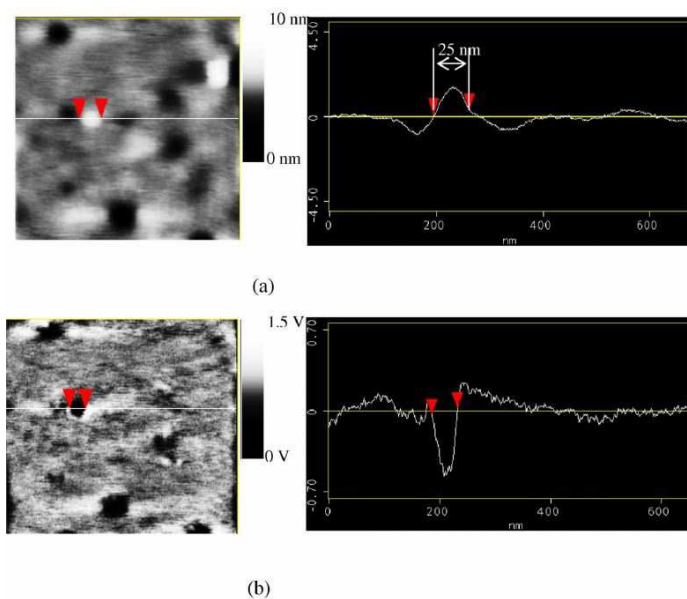


Abbildung 2.17: (a): Die Topographie der Kohlenstoffnanoröhren in einer Polymermatrix. Die Scangröße beträgt $675 \times 675 \text{ nm}^2$.

(b) Der Kontrast in der Amplitude bei einer Anregungsfrequenz von 85 kHz. Man beobachtet einen Kontrast zwischen Kohlenstoffnanoröhren und der elektrisch isolierenden Polymermatrix. (Abb. aus [23]).

vermieden werden sollte.

Dieses Grundprinzip wurde daher nun im Rahmen dieser Arbeit für den Betrieb im UHV modifiziert, da erst so eine Non-Contact-Messung möglich wird. Dabei wurden zwei verschiedene Ansätze gewählt. Zum einen wurde analog zu Nalladega die Amplitude detektiert die durch das Magnetfeld der Minispule angeregt wurde. Allerdings wurde dazu die 1. Harmonische der Resonanzfrequenz des Cantilevers genutzt. Dies

ist darin begründet, dass man das Topographie- und Wirbelstromsignal messtechnisch voneinander trennen will (analog zum Liftmode an Luft). Die Topographie wird dabei grundsätzlich mit der Eigenfrequenz des Cantilevers aufgenommen, wie dies auch bei normalen Messungen aufgrund des höheren Q-Faktors üblich ist.

Zum anderen wurde die Spule synchron zur Resonanzanregung des Ditherpiezos betrieben und das Dissipationssignal beobachtet.

Die Durchführung dieser Methode im UHV hat den Vorteil, dass prinzipiell eine höhere Sensitivität für kleine äußere Kräfte aufgrund des hohen Q-Faktors vorhanden ist. Die technische Realisierung wird in Kapitel 3.5 genauer erläutert.

2.5.1 Induzierte Magnetfelder durch Wirbelströme nach Naladega

Wie bereits oben erwähnt, wird durch das zeitlich veränderliche Magnetfeld der Minispule ein Wirbelstrom induziert. Dieser induziert nach dem Lenz'schen Prinzip wiederum ein magnetisches Feld folgender Form:

$$\nabla^2 \vec{H} = \sigma \mu_0 \mu_r \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (2.68)$$

Dabei bezeichnet σ die Leitfähigkeit des Materials, μ_0 die magnetische Permeabilität des freien Raums, μ_r die relative Permeabilität. Diese Gleichung entspricht der thermischen Diffusion in einem thermischen Leiter.

Die Maxwellgleichungen liefern nun die Beziehung zwischen der Wirbelstromdichte in der Probe und den zugehörigen induzierten Magnetfelder:

$$\nabla \times H = J \quad (2.69)$$

$$\nabla \times \vec{J} = -(i\omega\mu_0\sigma H_z + i\omega\sigma B_0)\vec{e}_z \quad (2.70)$$

Dabei ist ω die Frequenz der Minispulenanregung, H_z ist die Magnetfeldstärke senkrecht zur Probenoberfläche und $i^2 = -1$. Die elektrische Leitfähigkeit σ wird nachfolgend entlang der z-Achse der Probe als konstant angenommen.

In zylindrische Koordinaten kann die Wirbelstromdichte durch eine skalare Potentialfunktion dargestellt werden [32]:

$$\vec{J} = \frac{1}{t} \nabla \times u(r) \vec{e}_z \quad (2.71)$$

Eingesetzt in Formel 2.5.1 ergibt sich:

$$\nabla \times \left[\vec{H} - \frac{1}{t} u(r) \vec{e}_z \right] = 0 \quad (2.72)$$

Damit ist die senkrecht zur Probenoberfläche durch den Wirbelstrom induzierte Magnetfeldstärke durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\vec{H}_z = (1/t)u(r) \quad (2.73)$$

Das skalare Potential für $0 \leq r < d$, wobei d der Durchmesser der magnetischen Spitze ist, muss damit folgender Differentialgleichung genügen:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} = i\omega\mu_0\sigma u(r) + i\omega\sigma t B_0 \quad (2.74)$$

Nach Krakowski [32] kann die Lösung $u(r)$ dieser Differentialgleichung folgendermaßen geschrieben werden:

$$u(r) = \frac{tB_0}{\mu_0} \left[\frac{I_0(kr)}{I_0(ka)} - 1 \right], 0 \leq r \leq d \quad (2.75)$$

Dabei ist $k = \sqrt{\omega\mu_0\sigma} \exp(i\pi/4)$. $I_0(kr)$ und $I_0(ka)$ sind Besselfunktionen nullter Ordnung.

Die Konstante k hängt mit der Eindringtiefe der elektromagnetischen Wellen in die Probe und ist von großer Bedeutung für die Wirbelstrommikroskopie. Der Zusammenhang zur Eindringtiefe δ ist dabei $k = (1 + i)/\delta$. Dabei gilt:

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\sigma\mu_0}} \quad (2.76)$$

Damit kann die Stromdichte in der Ebene der Probenoberfläche folgendermaßen berechnet werden:

$$J_\theta = -\frac{1}{t} \frac{du}{dr} = \frac{kB_0}{\mu_0} \left[\frac{I_1(kr)}{I_0(ka)} \right], \quad (2.77)$$

Dabei ist $I_1(ka) = \exp(-i\pi/4)[\text{ber}(ka) + i\text{bei}(ka)]$ eine Besselfunktion erster Ordnung, wobei ber und bei die zugehörigen Kelvinfunktionen zur Darstellung der Imaginär- und Realteile sind. Damit lässt sich nach Berechnung der skalaren Potentialfunktion das durch die Wirbelströme induzierte magnetische Feld berechnen.

2.6 XPS

In dieser Arbeit wird die Röntgenphotoelektronenspektroskopie genutzt um die Diffusion innerhalb einer Goldschicht zu überprüfen. In diesem Abschnitt wird daher eine kurze Einleitung dieser Messmethode gegeben:

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist eine in der Oberflächenphysik gut etablierte Methode zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche. Die Methode basiert hierbei auf dem äußeren Photoeffekt, bei dem Elektronen aus dem Festkörper als Folge äußerer elektromagnetischer Strahlung emittiert werden. Im Fall einer XPS (**X**-Ray **P**hotoelectron-**S**pectroscopy)-Messung wird hierbei Röntgenstrahlung

mit einer Primärenergie von 1486.6 eV bei Verwendung einer Al-Anode oder 1253.3 eV bei einer Mg-Anode verwendet.

Allgemein kann der Vorgang der Photoemission in drei Schritte unterteilt werden. Im ersten Schritt erfolgt die Anregung des Elektrons durch das einfallende Photon, dessen Primärenergie durch die Anode festgelegt ist. Im zweiten Schritt wird das angeregte Elektron zur Oberfläche transportiert und im dritten Schritt erfolgt der Austritt des Photoelektrons aus dem Festkörper. Die Bindungsenergie E_B , die über den Zusammenhang $E_B = E_{prim} - E_{kin}$ bestimmt werden kann, ist charakteristisch für das Atomorbital, aus dem das Elektron stammt. Für ein bestimmtes Elektron (beispielsweise 2p) ist die Bindungsenergie ebenfalls abhängig vom Bindungsverhältnis. So lassen sich nicht nur Rückschlüsse auf die an der Oberfläche enthaltenen Elemente selbst, sondern auch auf deren stöchiometrische Zusammensetzung aufgrund der gemessenen Intensitäten machen.

Der zur Messung verwendete Analysator wird über elektrostatische Linsen und Gegenspannungen so eingestellt, dass ihn nur Elektronen einer bestimmten Energie passieren können. Für die XPS-Messung werden die Elektronen, die am Ende des Analysators noch ankommen, über einen Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt und detektiert, so dass ein Spektrum entsteht, welches meistens in einem Graph durch die Auftragung der Intensität (Zählrate) über der Bindungsenergie der Photoelektronen dargestellt wird (siehe Abbildung 2.18).

Die Intensität, also die Zählrate dieser Messungen, ist proportional zur Häufigkeit

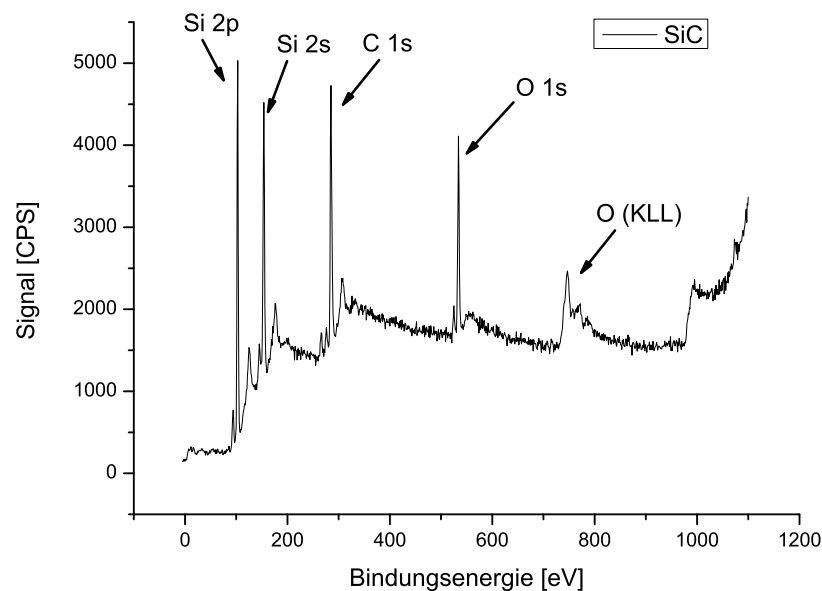


Abbildung 2.18: XPS-Spektrum einer SiC-Probe. Man erkennt das stufenartige Anwachsen des Untergrunds für größer werdende Bindungsenergien

des Auftretens der verschiedenen Elemente in der Probe. Um die chemische Zusammensetzung eines Festkörpers zu bestimmen, muss man die Fläche unterhalb der be-

obachteten Linien, die charakteristisch für die Elemente sind, auswerten. Dabei sind allerdings einige messspezifische Besonderheiten zu beachten. So kann zum Beispiel ein Photoelektron, bevor es den Festkörper verlässt, weitere Elektronen anregen und dabei einen Teil seiner kinetischen Energie an diese abgeben. Diese sog. Sekundärelektronen besitzen quasi kontinuierliche Energieverteilung und tragen daher gleichmäßig zum Anwachsen des Untergrunds in einem XPS-Spektrum bei. In obiger Abbildung 2.18 eines XPS-Spektrums von SiC kann man dieses Verhalten am stufenartigen Anwachsen (in Richtung größerer negativer Bindungsenergie) der Zählrate nach jedem elastischen bzw. Augerpeak erkennen. Dieser Untergrund muss vor der Auswertung der Flächen über geeignete Methoden abgezogen werden, etwa durch Subtraktion eines linearen Untergrunds. Genauer ist der Untergrund-Abzug nach einer Methode, die auf D. A. Shirley [33] zurückgeht und Shirley-Untergrund-Korrektur genannt wird. Die genaueste (und aufwändigste) Methode besteht darin, den Verlauf des Untergrundes mittels der Elektronen-Energieverlustspektroskopie exakt zu bestimmen und das Ergebnis dieser Messung anschließend vom XPS-Spektrum zu subtrahieren; diese Methode wird als Tougaard-Untergrund-Korrektur bezeichnet [34]. Außerdem ist bei XPS-Messungen zu beachten, dass die Wahrscheinlichkeit für das Auslösen eines Photoelektrons energieabhängig, elementspezifisch und orbitalabhängig ist. Dies kann über einen tabellierten Sensitivitätsfaktor berücksichtigt werden [35].

2.7 Ramanspektroskopie

Um einzelne Lagen von Graphen zu identifizieren ist eine Methode notwendig, die solche Eigenschaften misst, die besonders charakteristisch für Monolagen sind. Dazu wird die Ramanspektroskopie genutzt. Dieser Abschnitt erklärt zunächst einige Grundlagen dieser Messmethode und die spezifischen Eigenschaften von Graphen, die eine eindeutige Identifizierung über die Ramanspektren möglich machen.

Die Ramanspektroskopie beruht auf der inelastischen Streuung von Licht an Molekülen oder Festkörpern. Dazu wird das zu untersuchende Material mit monochromatischem Licht bestrahlt, welches üblicherweise durch einen Laser mit einer Wellenlänge zwischen 400 und 1000 nm erzeugt wird.

Die beim Auftreffen des Lichts ausgelösten Wechselwirkungen führen dabei je nachdem, ob Phononen erzeugt bzw. vernichtet werden zu einer Rot- oder Blauverschiebung der Wellenlänge, dem sogenannten Ramanshift. Dieser macht Rückschlüsse auf in dem untersuchten Material vorhandenen Vibrationsmoden des Atomgitters möglich.

Bei dem spontanen Ramaneffekt führt das zugeführte Photon zu einer Anregung des Moleküls oder Atoms vom Grundzustand zu einem virtuellen Energiezustand. Dabei wird durch Relaxation ein Photon emittiert. Allerdings ändert sich dabei der Rotations- bzw. Vibrationszustand des Moleküls. Die Energiedifferenz zwischen dem Anfangs- und dem nun veränderten Endzustand entspricht dabei dem Ramanshift. Dieser wird übli-

cherweise in Wellenzahlen wiedergegeben:

$$\Delta\omega = \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \quad (2.78)$$

Dabei ist λ_0 die Wellenlänge des anregenden Lasers und λ_1 die des Ramanlichtes.

In Bezug auf Graphen ist die Ramanspektroskopie eine vielseitige Methode um zum einen eine eindeutige Identifizierung von Monolagen Graphen zu ermöglichen, aber auch um weitere Eigenschaften zu ermitteln [36]. So lässt sich die Anzahl der Graphenschichten, deren Orientierung zueinander (Stapelordnung), Kantenbeschaffenheit, als auch deren Qualität bzw. Defektfreiheit mittels Ramanspektroskopie bestimmen. Da im Rahmen dieser Arbeit die Bestimmung der Defektfreiheit, Dotierungseigenschaften, als auch die eindeutige Identifizierung von Monolagen genutzt wurde, sollen hier die drei wesentlichen Ramanübergänge kurz erläutert werden.

Ein typisches Ramanspektrum von Graphen ist in Abbildung 2.19 gezeigt. Hier sollen

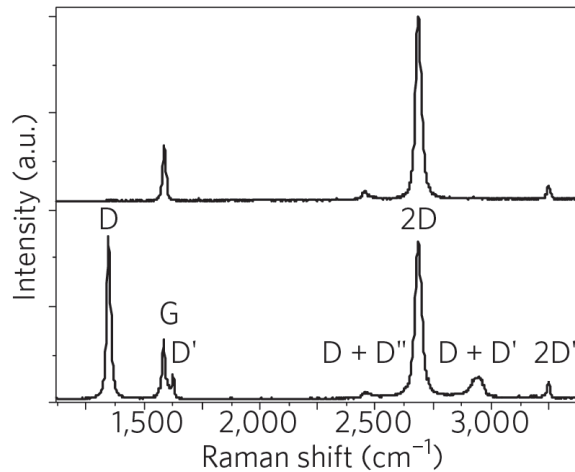


Abbildung 2.19: Ein typisches Ramanspektrum von Graphen (aus [36]).

nun im speziellen der G-, D- und 2D-Peak erläutert werden. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2.20 die Brillouinzone und die Phononendispersionsrelation abgebildet. Der G-peak entspricht dabei dem Hochfrequenz E_{2G} -Phonon am Γ -Punkt. Dies ist ein 1-Phonon-Prozess. Der Peak kann durch seine Halbwertsbreite und den Shiftwert Rückschlüsse auf die Dotierung von Graphen ermöglichen [37]. Es zeigte sich, dass zum einen der G-Peak für Dotierung mit Löchern oder Elektronen eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen zeigt und gleichzeitig eine Reduzierung der Halbwertsbreite erfolgt. Allerdings ist eine Unterscheidung zwischen Löchern und Elektronen nur durch Messung des G-Peaks nicht möglich. Dies wird erst durch den 2D-Peak möglich. Dies wird unten genauer erläutert.

Der D-Peak hat seinen Ursprung in den transversal-optischen Phononen an den Kpunkten der Brillouin-Zone. Im Gitter entspricht dies einer "Atembewegung" von hexagonalen Atomringen. Diese Schwingung benötigt zur Aktivierung einen Defekt, der die Symmetrie des Gitters stört [38]. Es handelt sich hierbei genauer um einen Doppelresonanzübergang, der sich durch die Kohn-Anomalie bei K stark dispersiv mit der

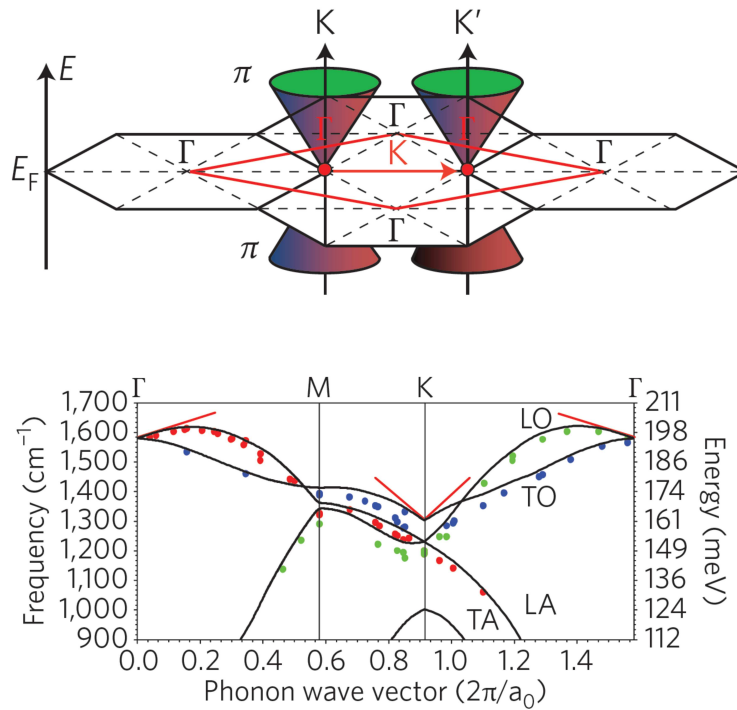


Abbildung 2.20: Oben sind die elektronischen Brillouin-Zonen eingezeichnet, sowie in rot die erste Phononen-Brillouin-Zone. Zudem ist die elektronische Dispersionsrelation an den K-punkten durch Dirac-Kegel dargestellt. Darunter ist die Dispersionsrelation für Phononen innerhalb der Basalebene von Graphen skizziert. Beide Abbildungen stammen aus [36]

Anregungsenergie verhält.

Der 2D-Peak ist der entsprechende Oberton des D-Peaks. Da bei diesem durch die Beteiligung von 2 Phononen mit entgegengesetztem Wellenvektor die Impulserhaltung erfüllt ist, wird hier kein Defekt benötigt. Er ist somit immer im Ramanspektrum vorhanden. Beide Peaks sind in ihrer Form jedoch von der Anzahl der Graphenlagen abhängig. In Abbildung 2.21 ist gezeigt, dass diese Veränderung unabhängig vom gewählten Substrat ist und so zu einer eindeutigen Unterscheidung von Mono- und Bilagen genutzt werden kann. Die Aufspaltung des 2D-Peaks in vier Komponenten ist durch die Änderung der elektronischen Struktur erklärbar. Sie ist in Abbildung 2.22 gezeigt: Beim Übergang von Mono- zu Bilage spaltet sich das Valenz- und Leitungsband in π_1 und π_2 bzw. π_1^* und π_2^* auf. Dadurch ergeben sich 4 mögliche Übergänge. Die Aufspaltung wird durch die Wechselwirkung der Graphenlagen untereinander erzeugt. Für Monolagen Graphen zeigt sich zudem, dass die Position des Peaks von der Dotierung abhängt: Für p -Dotierung ergeben sich höhere Wellenzahlen, wohingegen bei n -Dotierung eine Verschiebung zu kleineren Energien zu beobachten ist [41].

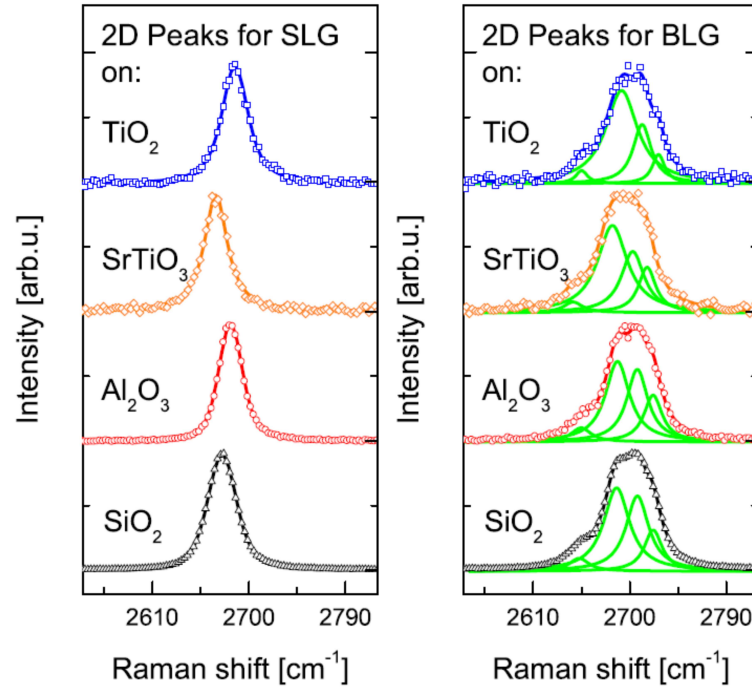


Abbildung 2.21: Die Veränderung des 2D-Peaks beim Übergang von Mono- zu Bilagen Graphen auf verschiedenen Substraten (aus [39]). Man erkennt die Aufspaltung von einer in vier Komponenten beim Übergang von Mono- zu Bilage Graphen.

2.8 μ -Photolumineszenz

Für manche Halbleiter, wie MoS_2 (siehe unten), ist ein Übergang von indirekter zu indirekter Bandlücke zu beobachten, falls der Halbleiter in dünnen Schichten vorliegt. Um dies festzustellen werden oftmals die Photolumineszenzspektren der Halbleiter betrachtet. In diesem Abschnitt werden hierzu einige Grundlagen zur Photolumineszenz erläutert.

Unter Lumineszenz versteht man im Allgemeinen die Emmission von Photonen aus einem Material als Folge einer Absorption von äußeren Anregungen. Photolumineszenz ist dabei im speziellen die Anregung mittels Photonen, meist monochromatischem Laserlicht. Sie liefert Informationen über die Reinheit und kristalline Qualität von Halbleitern und deren Bandstruktur.

In einem typischen Experiment wird Laserlicht auf den zu untersuchenden Halbleiter eingestrahlt, wobei die Energie des Lichtes größer ist als die Bandlücke. Als Folge bildet sich eine Elektron-Loch-Paar mit einem endlichen Impuls k aus. Dann finden Relaxationsvorgänge über Coulombstreuung und Phononenwechselwirkung statt, die zu einem Zustand im Minimum des Leitungsbandes führt. Abschließend findet die Rekombination unter Emission von Photonen statt, die als Lumineszenz gemessen werden kann. Ein Schema für diesen Vorgang ist in Abbildung 2.23 gezeigt. Unter der Lumineszenzausbeute versteht man die Zahl der emittierten Photonen geteilt durch die Zahl der absorbierten Photonen. Diese ist meist äquivalent zum Verhältnis der gemessenen Le-

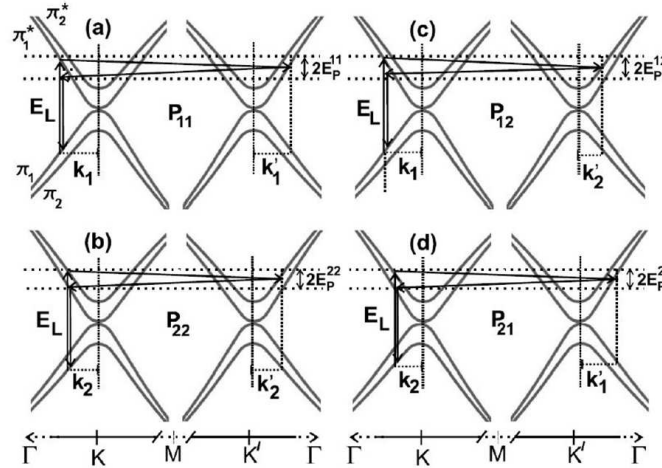


Abbildung 2.22: Die vier möglichen Übergänge für Bilagen Graphen durch Aufspaltung (aus [40]).

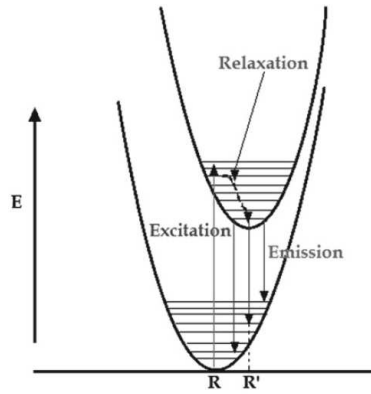


Abbildung 2.23: Schema eines Photolumineszenzvorgangs. Des Elektron wird zunächst in einen hoch angeregten Zustand gebracht. Durch nicht-strahlende Relaxation wird dann das Minimum des Leiterbandes erreicht und abschließend findet die Rekombination unter Abstrahlung von Photonen statt [42].

benszeit zur Strahlungslebenszeit eines gegebenen Zustandes.

Die Ausbeute ist bei direkten Halbleitern besonders hoch, da keine zusätzliche Wechselwirkung mit Phononen nötig ist, um die Differenz des Impulses für Elektron und Loch auszugleichen. Indirekte Halbleiter zeigen daher im allgemeinen keine oder nur sehr schwache Photolumineszenzausbeuten.

Da in dieser Arbeit kleine exfoliierte MoS₂-Flocken untersucht wurden, ist hier im speziellen die μ -PL eingesetzt worden. Diese kombiniert ein optisches Mikroskopsetup mit einem konventionellen PL-Setup um die laterale Auflösung um bis zu 2 Größenordnungen zu verbessern. Dabei wird der Laserstrahl durch ein Objektiv auf die Probe fokussiert und das emittierte Licht durch dasselbe Objektiv beobachtet. Dabei kann eine laterale Auflösung unter 1 μm erreicht werden (im Gegensatz zu konventionellen Setup die maximal 10 μm Auflösung erreichen).

Kapitel 3

Probensysteme/Experimenteller Aufbau

3.1 Graphen

Graphen ist eine dicht-gepackte 2-dimensionale Kohlenstoffschicht die eine Honigwabenstruktur aufweist und bei der jedes Kohlenstoffatom eine sp^2 -hybridisierte Bindung zu seinen nächsten Nachbarn aufweist. Die drei Bindungen jedes Atoms weisen dabei eine Länge von $1,42 \text{ \AA}$ auf. Zusätzlich kann Graphen auch als ein Netzwerk betrachtet werden, das aus zwei dreieckigen Untergittern besteht, in welchen die elektronischen Zustände zwei Bänder bilden, die sich am K- und K'-Punkt der Brillouin-Zone schneiden. K- und K'-Punkt stehen durch Inversionssymmetrie zueinander in Beziehung.

In der Nähe dieser Kreuzungspunkte weist $E(k)$ eine lineare Abhängigkeit vom Wellenvektor k auf, was der relativistischen Dirac-Gleichung entspricht. Daher werden Elektronen und Löcher in 1-lagigem Graphen Dirac-Fermionen genannt und die zugehörigen k -Punkte auch Dirac-Punkte.

Graphen kann als Grundbestandteil für verschiedene Kohlenstoffarten betrachtet werden: es kann zu 0-dimensionalen Fullerenen, 1-dimensionalen Nanoröhren oder zu 3-dimensionalen Graphit aufgestapelt bzw. umgewandelt werden.

Theoretisch ist Graphen bereits seit mehr als 65 Jahren bekannt [43, 44, 45]. In den 80er Jahren wurde festgestellt, dass Graphen ein sehr gutes Analogon für die (2+1)-dimensionale Quantenelektrodynamik darstellt [46, 47, 48]. Jedoch war Graphen lange nur als ein theoretisches Modell denkbar, da man davon ausging, dass es als monoatomare Einzellige nicht stabil ist und bevorzugt Ruß, Fullerene oder Nanoröhrchen bildet. Die thermodynamische Instabilität wurde durch Peierls und Landauer bereits vor 1935 bzw. 1937 vorausgesagt, die zur Schlussfolgerung führte, dass Graphen nicht existieren könne [49, 50]. Es wurde auch experimentell bestätigt, dass die Schmelztemperatur mit abnehmender Schichtdicke sinkt [51, 52]. Dies führt dazu, dass sich beim Aufdampfen bevorzugt Inseln bilden oder die Schicht sich auflöst. 2004 wurde jedoch

bewiesen, dass durch Exfoliation von dünnen HOPG-Flocken auf SiO_2 die Herstellung von stabilem Graphen möglich ist [53, 54].

Diese bedeutende Entdeckung ist zum eine damit zu erklären, das die eher kleine Größe der herstellbaren Flocken (typischerweise sehr viel kleiner als 1 mm^2 Fläche) im Zusammenspiel mit den starken interatomaren Bindungen innerhalb der Schicht thermische Fluktuationen gering halten. Eine zusätzliche Erklärung für die Stabilität des Graphens ist, dass die Schicht zerknittert ist [55, 56]. Die Knitterfalten haben eine typische laterale Ausdehnung von ca. 10 nm und führen zu einem Anstieg der elastischen Energie und einer Unterdrückung der thermischer Schwingungen, die bei einer perfekt 2-dimensionalen Schicht extrem hoch wäre, was zu einer Minimierung der freien Energie oberhalb einer bestimmten Temperatur führt. In nachfolgenden Experimenten konnte bestätigt werden, das sich Elektronen/Löcher in Graphen tatsächlich wie vorhergesagt wie masselose Dirac Fermionen verhalten [57, 58]. Dieses bisher nie zuvor beobachtete Verhalten zog ein entsprechend großes wissenschaftliches Interesse nach sich.

Eine Mono- als auch mit Einschränkung eine Bilage Graphen zeigen ein sehr einfaches elektronisches Spektrum. Sie sind Halbleiter mit verschwindender Bandlücke, was auch als Halbmetall bezeichnet wird mit je einer Art Elektron und Loch. Für 3 oder mehr Lagen treten mehrere Ladungsträgerarten auf und Valenz- und Leitungsband überlappen zunehmend [54, 59, 60]. Graphen kann so im groben in drei Arten unterteilt werden: Mono-, Bi- und Multi-Lagen (3-10 Lagen). Die sehr kurze Abschirmlänge von Graphen (5 \AA) führt dazu, dass man zwischen Oberfläche und Volumen noch für Proben mit fünf Lagen Dicke unterscheiden muss [60, 61].

Die Herstellung von hochqualitativen Flocken ist immer noch ein wesentlicher Bestandteil aktueller Forschung. Die ursprüngliche Exfoliationsmethode liefert noch immer die beste Kristallqualität, allerdings sind die Flocken deutlich kleiner als 1 mm^2 . Auch ist die Lagenzahl bzw. die laterale Ausdehnung und Position der Monolagen nicht kontrollierbar.

Graphen zeigt seine hohe kristalline Qualität über einen deutlichen ambipolaren elektrischen Feldeffekt, der es ermöglicht, die Ladungsträgerdichte zwischen Elektronen und Löchern mit einem Wert bis zu 10^{13} cm^{-2} einzustellen (siehe Abbildung 3.1). Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ kann selbst an Luft $15,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ überschreiten [54, 53, 57, 58]. Die nur schwache Temperaturabhängigkeit der Mobilität μ zeigt, dass sie selbst bei Raumtemperatur im Wesentlichen durch Streuung an Defekten begrenzt ist. Bolotin et al. haben 2008 mit mechanisch exfoliertem Graphen gezeigt, dass die Mobilität sogar über $200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegen kann [63].

Dotierung und Funktionalisierung von Graphen mit anderen Atomen oder Molekülen ist ein effizienter Weg, um die elektrischen Eigenschaften von Graphen zu modifizieren. Dabei kann man zwei wesentliche Dotierungsarten unterscheiden [64]: Die eine ist die sogenannte "elektrische Dotierung", bei der durch Anlegen einer Gatespannung eine Änderung der Ladungsträgerart- bzw. dichte erreicht wird. Die andere ist chemische Dotierung, wie substitutionelle Dotierung oder kontrollierte Reduktion von Graphenoxid. Des weiteren ist der Einfluss des Substrates zu nennen, auf dem Graphen präpariert

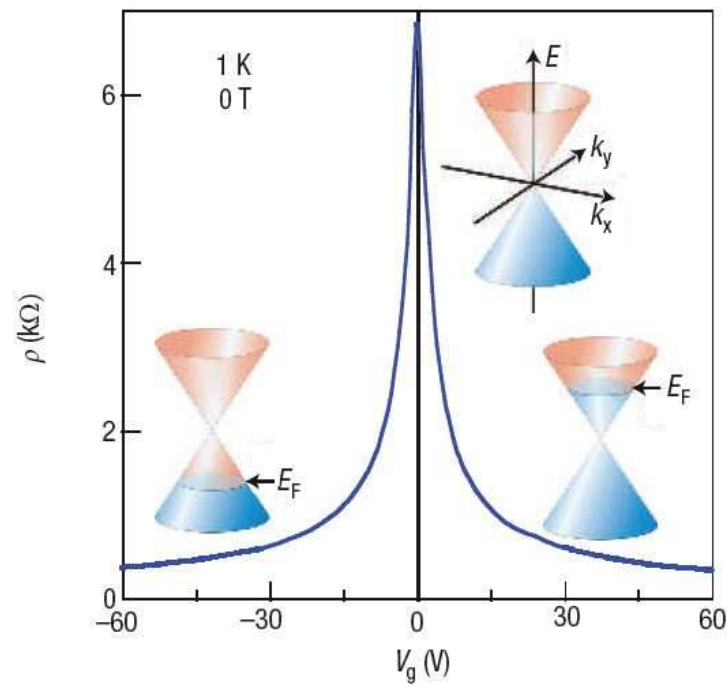


Abbildung 3.1: Ambipolarer Feldeffekt in Graphen. Die Insets zeigen das kegelförmige niederenergetische Spektrum $E(k)$ und die Änderung des Fermienergieniveaus mit der Gatespannung V_g . Positive (negative) V_g induzieren Elektronen (Löcher) in Konzentrationen $n = \alpha V_g$ wo der Koeffizient $\alpha \approx 7,2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{V}^{-1}$ ist für Feldeffekt-Transistoren mit 300 nm SiO_2 als Dielektrikum. Der schnelle Abfall des Widerstandes ρ bei Induktion von Ladungsträgern zeigt eine hohe Mobilität an (in diesem Fall $\mu \approx 5000 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). Diese ist kaum von der Temperatur abhängig [62].

wurde. Dieser Aspekt wird in dieser Arbeit genauer untersucht.

Zusätzlich gibt es noch andere chemische Möglichkeiten Graphen zu funktionalisieren, wie Wasserstoff-Passivierung [65, 66], Molekül-Adsorption [67, 68, 69] oder Modifikation durch verschiedene funktionale Gruppen [70, 71].

3.2 MoS_2

Molybdändisulfid ist ein Graphit-artiger Kristall dessen einzelne Schichten aus übereinander angeordneten van-der-Waals-gebundenen S-Mo-S Einheiten besteht (siehe Abbildung 3.2). Jeder dieser Einheiten wird nachfolgend als Monolage bezeichnet. Aufgrund seiner Halbleitereigenschaften ist MoS_2 neben Graphen auch ein vielversprechender Kandidat für den Einsatz in zukünftigen Transistoren, da es im Gegensatz zu Graphen eine Bandlücke selbst für Monolagen aufweist. Gleichzeitig weist eine Monolage MoS_2 genau wie Graphen eine hohe mechanische Robustheit auf. Sowohl die hohe Steifheit der Lage ($180 \pm 60 \text{N m}^{-1}$) als auch der hohe Young Modul ($270 \pm 100 \text{GPa}$) ist vergleichbar mit der von Stahl [72].

In der Praxis wird Mo_2 aufgrund der sehr geringen Bindung unterhalb der Schichten als Schmiermittel verwendet. Dabei liegt es als feiner Staub mit einer Teilchengröße

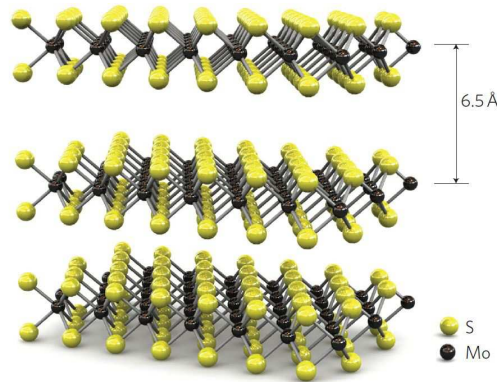


Abbildung 3.2: Struktur von MoS_2 [73]. Hier sind zwei übereinander angeordnete Monolagen MoS_2 abgebildet, welche aus zwei hexagonalen Ebenen S-Atomen und einer dazwischenliegenden hexagonalen Ebene von Mo-Atomen besteht. Die S-Atome sind mit den Mo-Atomen durch ionisch-kovalente Wechselwirkung in einer trigonal-prismatischen Anordnung verbunden. Bei der Exfoliation werden einzelne Lagen S-Mo-S abgelöst und auf das Substrat aufgebracht.

zwischen 1 und 100 μm vor. Für die Untersuchung von quasi 2-dimensionalen Kristallen ist MoS_2 ebenfalls gut geeignet, da man genau wie Graphen durch Exfoliation atomar dünne Schichten auf isolierenden Substraten wie SiO_2 erhalten kann [53].

MoS_2 ist im Gegensatz zu Graphen ein normaler Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke von 1,29 eV als Volumen-Material [74] bzw. einer direkten Bandlücke von 1,9 eV [75], falls es atomar dünn vorliegt. Die vereinfachte Bandstruktur für volumenartiges MoS_2 ist in Abb. 3.3 gezeigt. Der Übergang von indirektem zu direktem Halbleiter

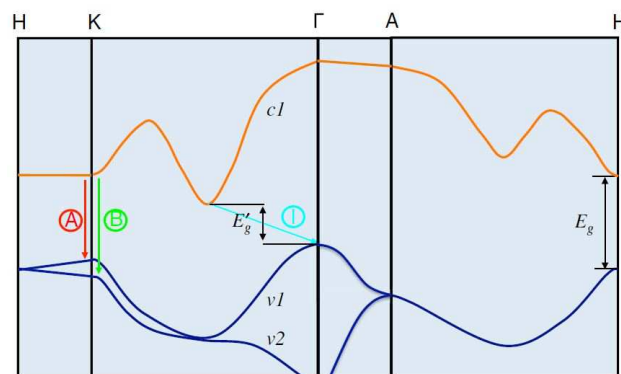


Abbildung 3.3: Vereinfachte Bandstruktur von bulkartigem MoS_2 (aus [76]). $c1$ ist dabei das niedrigste Leitungsband und $v1$ und $v2$ sind die beiden Valenzbänder. A und B sind die beiden direkten Übergänge und I der indirekte Übergang. E_0 ist die indirekte und E_g die direkte Bandlücke.

wurde durch DFT-Rechnungen bereits untersucht [77, 78]. Dabei wurde auch gefunden, das ebenso wie bei Graphen, kein magnetischer Zustand für die Monolage auftritt. Der Übergang von direktem zu indirektem Halbleiter als Funktion der Lagenzahl kann nach [76] folgendermaßen erklärt werden:

Der Grund liegt zusammenfassend im durch Quanten-confinement ausgelösten Shift der indirekten Bandlücke E'_g (siehe Abbildung 3.3). Die direkte Bandlücke befindet sich am K-Punkt zwischen $c1$ und $v1$. Dabei liegt das Maximum von $v1$ im Γ -Punkt

und das Minimum des Leitungsbandes $c1$ zwischen der Verbindungslinie $\Gamma - K$. Zwischen ihnen befindet sich die indirekte Bandlücke mit einem Wert von 1,29 eV. Die effektive Masse der Elektronen und Löcher senkrecht zur Monolagenebene m_{\perp} ist am K-Punkt deutlich größer als die Elektronenmasse m_0 . Für die indirekte Bandlücke betreffenden Löcher bei Γ und die Elektronen im Minimum von $c1$ liegt jedoch eine kleinere effektive Masse vor ($0,4 m_0$ für die Löcher und $0,6 m_0$ für die Elektronen). Dieser Übergang macht die Identifizierung von Monolagen MoS_2 mittels Photolumineszenz möglich, da die Photolumineszenz-Quantenausbeute für einen direkten Übergang stark ansteigt [79].

Die elektronische Struktur von MoS_2 kann nicht nur durch die Anzahl der Lagen verändert werden, sondern auch durch mechanischen Stress, elektrische Felder, Oberflächenadsorption oder durch Defekte. Beispielsweise haben Scalise et.al. gezeigt, dass die Bandlücke von Mono- und Bilagen MoS_2 durch Anwenden von biaxialer Belastung schrittweise verkleinert wird und MoS_2 schließlich metallisch wird [80]. Dieser Aspekt wird auch in dieser Arbeit in Bezug auf die Änderung der Austrittsarbeit untersucht.

3.3 UHV-AFM

In diesem Abschnitt wird das für die Experimente verwendete UHV-System beschrieben. Das verwendete System ist ein kommerziell erhältliches UHV 7500 System von der Firma RHK Technology. Bei diesem Gerät sind sowohl STM als auch AFM-Messungen möglich. Ebenso bietet es die Möglichkeit, Präparation wie Aufdampfen von Metallen oder Isolatoren als auch die Analyse der Oberfläche mittels LEED oder XPS durchzuführen (siehe Abbildung 3.4). Für die Messungen am AFM wurde die Anlage mit einem Telemikroskop erweitert, das die Identifikation von Graphen- oder MoS_2 -Flocken erlaubt. In Abbildung 3.5 ist die Realisierung gezeigt: Dabei muss erwähnt werden, dass im Allgemeinen nur einige $10 \mu\text{m}$ große Flocken, die meist eher einige Lagen dick sind, sichtbar sind. In jüngster Zeit wurde zusätzlich ein Rasterelektronenmikroskop angebaut. Mit diesem ist es prinzipiell möglich, sogar Monolagen zu sehen, was aufgrund des Blickwinkels mit dem optischen Aufbau nicht möglich ist. Nachfolgend soll nun aber vor allem die Beschreibung des AFMs im Vordergrund stehen, da dies insbesondere für das Verständnis der Wirbelstromexperimente von Bedeutung ist.

Der Scankopf des in dieser Arbeit verwendeten Rasterkraftmikroskops ist nach dem sogenannten Beetlesystem konstruiert [81, 82]. Dieser ist zusammen mit dem Probenhalter in Abb. 3.6 zu sehen. Der Vorteil dieses AFM-Messkopfes ist die relativ große Stabilität gegenüber thermischer Drift, da aufgrund der verwendeten Saphirkugeln am Ende der Piezobeine, mittels denen der Scankopf auf dem Probenhalter aufsitzt, Temperaturunterschiede relativ schnell ausgeglichen werden und das thermische Gleichgewicht erreicht wird. Dies liegt an der für Isolatoren relativ hohen Wärmeleitfähigkeit von Saphir. Die allgemeine Driftstabilität liegt bei Raumtemperatur zwischen 25-100

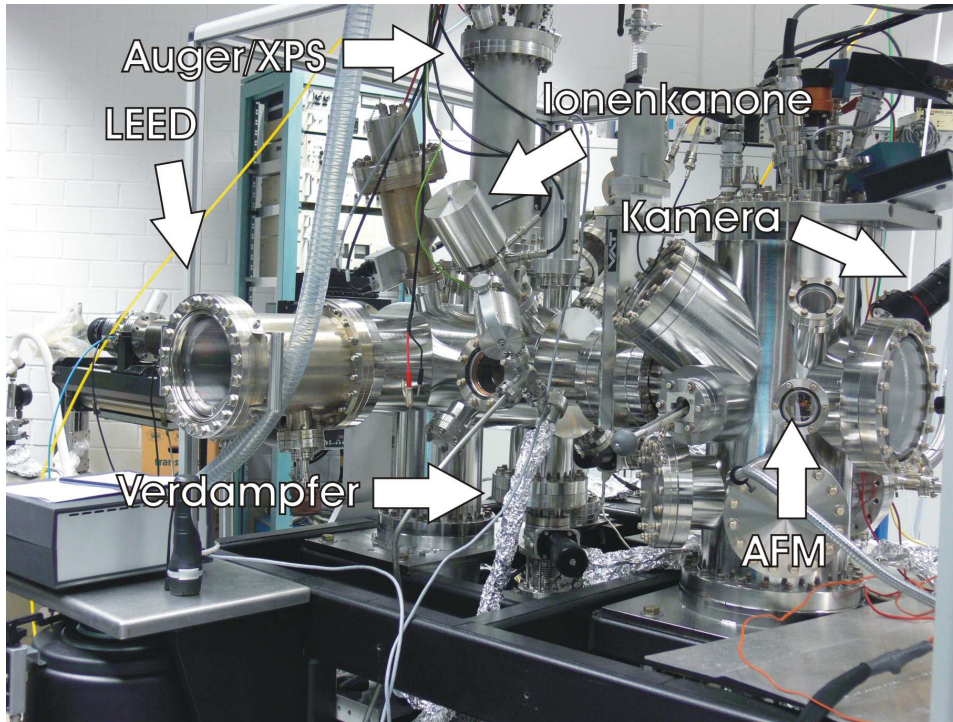


Abbildung 3.4: Präparationskammer des UHV 7500 Systems von RHK.

pm/min. Die Aufnahme eines Bildes dauert üblicherweise 10-15 Minuten und somit beträgt die Drift nur maximal 1.5 nm. Daher sind auch Messungen bei variablen Temperaturen möglich.

Die PSD (Photo-Sensitive-Detector) ist schräg oberhalb des Cantilevers so angeordnet, dass der Laser auf direktem Weg von der Cantileverrückseite auf diese reflektiert wird. Dies macht die Positionierung des Lasers sehr einfach.

Die Kalibrierung der resultierenden Amplituden, also das Verhältnisses der an der PSD gemessenen Spannungen zu der realen Cantileveramplitude in nm, wurde mittels eines Python-Skripts durchgeführt, das in der AG Reichling in Osnabrück entwickelt wurde [83]. Das Skript ist im Anhang zu finden. Dabei wird der Setpoint der Amplitude zunächst in 10 Schritten verkleinert und dann wieder auf den Startwert erhöht. Dabei wird bei jedem Schritt zusätzlich noch die Frequenzverschiebung so verändert, dass immer dieselbe normalisierte Frequenzverschiebung vorliegt. Für diese gilt [84]:

$$\gamma(d) := \frac{\delta f(d, k, A_0, f_0) k A_0^{3/2}}{f_0} \quad (3.1)$$

Dabei ist d der Spitzen-Probe-Abstand, k die Federkonstante des Cantilevers, A_0 die resultierende Amplitude und f_0 die Resonanzfrequenz des Cantilevers. Die normalisierte Frequenzverschiebung berücksichtigt die gegenseitige Kopplung von δf und der Amplitude bzw. stellt sicher, dass die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe konstant bleibt. Es stellte sich in Experimenten von Kitamura an Siliziumoberflächen heraus,

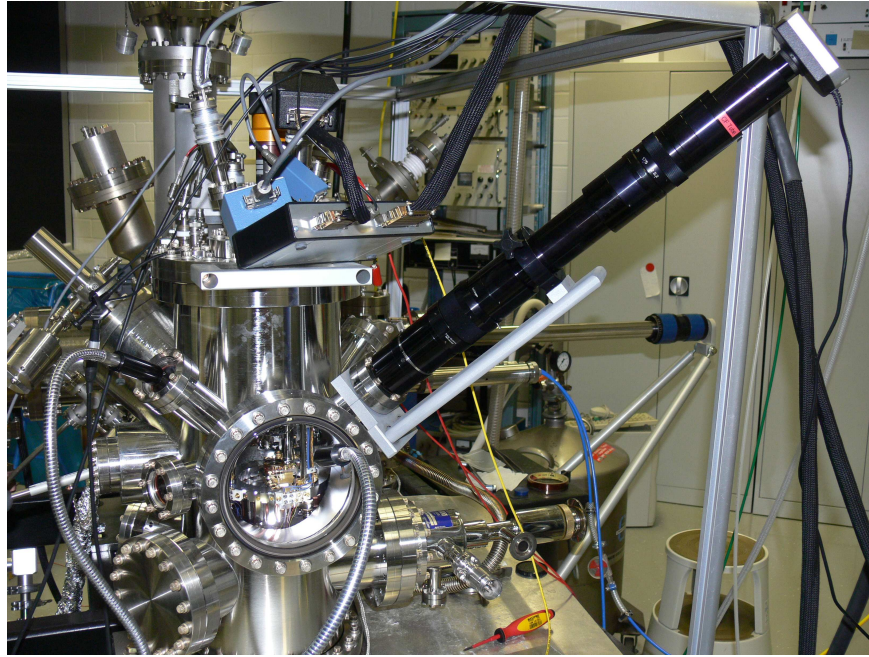


Abbildung 3.5: Das Telemikroskop wurde über eine Halterung aus Aluminium an ein Fenster angebracht sodass die Graphenflocken auf den untersuchten Proben angefahren werden können.

dass die Änderung der Frequenzverschiebung mit dem Abstand des Cantilevers von der Probe von der verwendeten Amplitude abhängt und zwar in guter Übereinstimmung mit der oben geschilderten Proportionalität $\propto A_0^{\frac{3}{2}}$ [85]. Das ist beispielsweise für Dissipationsmessungen mit zwei verschiedenen Cantilevern wichtig, da dort gerade der Energieverlust der Cantileverschwingung betrachtet wird. Dabei muss immer dasselbe Wechselwirkungspotential wirksam sein um Vergleichsmessungen durchzuführen. Der obige Zusammenhang gilt dabei für den Fall, dass die verwendete Amplitude größer ist als die Reichweite der kurzreichweitigen Kräfte zwischen Spitze und Probe F_{ts} , die im wesentlichen für den Kontrast im Topographiebild verantwortlich sind. Das ist bei üblicherweise verwendeten Amplituden von 20 nm der Fall.

Für jeden neuen Amplitudenwert wird dann der Abstand so angepasst, dass immer dieselbe normalisierte Frequenzverschiebung vorliegt und das zugehörige z-Signal ausgelesen. Das zugehörige z/A_n ergibt dann den Kalibrierungsfaktor in nm/V, der die reale Amplitude des Cantilevers aus dem an der PSD ausgelesenen Spannungswert berechnet. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Cantilevern liegt hier ein Wert zwischen 700 und 800 nm/V vor.

3.4 Kelvin-Probe-Mikroskopie

In diesem Abschnitt wird kurz die technische Realisierung im allgemeinen erläutert. Der typische Aufbau des Experimentes ist in Abbildung 3.7 zu sehen. Die Cantileverschwingung wird wie üblich über Laserdeflektion auf eine PSD detektiert. Ein Fre-

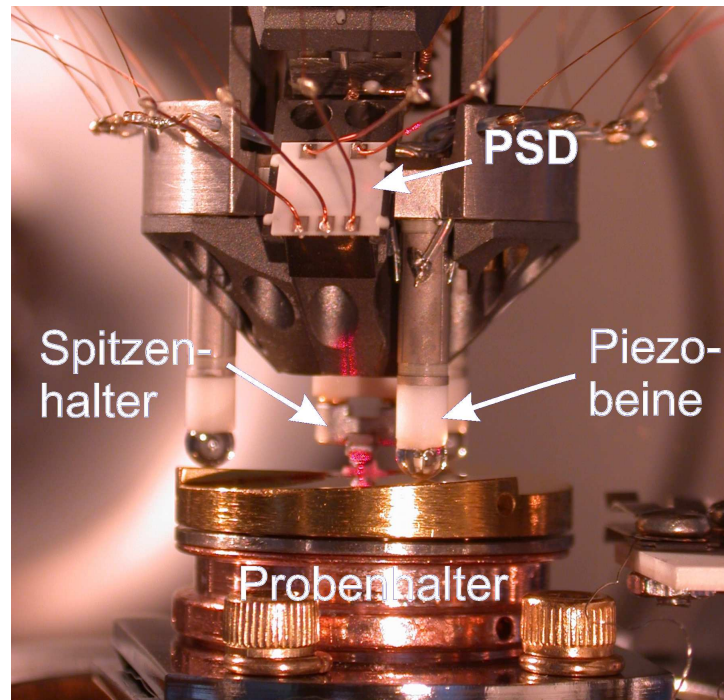


Abbildung 3.6: RHK Scankopf mit Probenhalter. Die Piezobeine sorgen für die Lateralscanbewegung in x- und y- Richtung als auch für die z-Bewegung durch eine Drehung auf den nach unten schräg verlaufenden drei Bühnenabschnitten.

quenzgenerator erzeugt sowohl die durch den Benutzer festgelegte Wechselspannungsfrequenz als auch die -amplitude. Dieses Spannungssignal wird mittels eines Additionselementes dem Biassignal aufmoduliert. Gleichzeitig dient der Frequenzgenerator als Referenzsignal. In dem hier verwendeten FM-Modus wird das Signal des Frequenzdetektors bzw. PLL an den Lock-In Amplifier geleitet, der dann die Amplitude des Frequenzverschiebungs-Signals bei der Referenzfrequenz misst, die durch die Wechselspannungsmodulation erzeugt wird. Das Lock-In Output Signal (S) des Lock-In Verstärkers wird dann dem Kelvin-Controller zugeführt, der dann mittels PI-Regelung eine Minimierung von S durch Anpassung der Gleichspannungsamplitude ausführt. Diese Gleichspannung wird während der Messung aufgenommen und stellt dann das gewünschte CPD-Bild dar.

3.5 Probenhalter

Der Probenhalter selbst besteht aus zwei Teilen: zum einen gibt es die aus Kupfer bestehende Basis, auf der die eigentliche Stage geschraubt ist. Diese wiederum besteht im Kern aus Molybdän und ist mit einer Metallegierung beschichtet, um die Reibung der Saphirkugeln möglichst gering zu halten als auch die Kratzfestigkeit zu erhöhen. Der Probenhalter bietet insgesamt drei Kontaktpaare: an der Seite ein Paar zur Kontaktierung von Tantalblechen (zum Flashen von Silizium) oder eines Filaments und ein

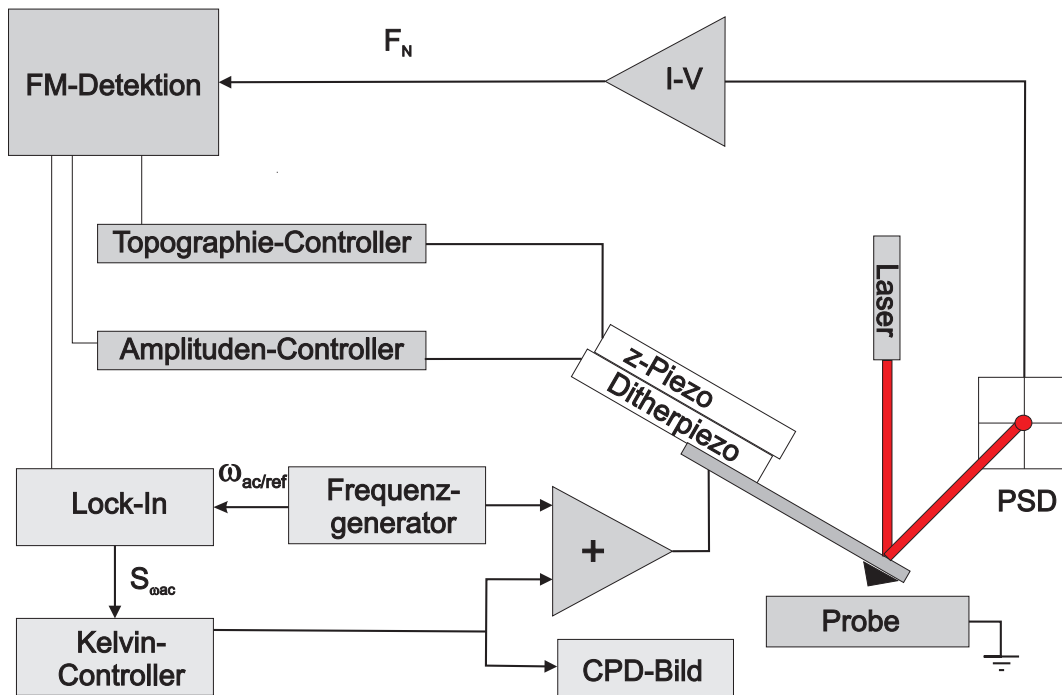


Abbildung 3.7: Skizze des FM-Kelvin-Probe-Aufbaus

weiteres Paar zur Temperaturmessung mittels Thermocouple. An der Vorderseite sind noch zwei weitere Kontaktmöglichkeiten gegeben (Bias bzw. Additional Contract). Die Drähte können sowohl am AFM-Messplatz als auch im Manipulator über fest eingebaute Kontaktclips kontaktiert werden. Zur Durchführung des Wirbelstrom-Experiments wurde der vorhandene RHK-Probenhalter durch eine Minispule erweitert. Abbildung 3.8 zeigt dabei die Art der Realisierung: Die Minispule wurde von der Firma KUK aus der Schweiz erworben. Sie besteht aus isoliertem Kupferdraht mit einer Dicke von 0,13 mm. Die Minispule weist einen Innendurchmesser von 5 mm und einen Außendurchmesser von 9 mm auf. Die Höhe beträgt 1 mm und die Wicklungszahl 35. Die von Nalladega benutzte Spule wies im Vergleich folgende Kenndaten auf: Drahtdurchmesser 0,127 mm, Außendurchmesser 6 mm, Wicklungszahl 100. Damit ist die in dieser Arbeit verwendete Spule in ihrem Durchmesser etwas größer, weist aber aufgrund der niedrigeren Bauweise eine geringere Wicklungszahl auf. Dies ist damit begründet, dass die Probe nicht beliebig hoch gelegt werden kann, da sonst der Cantilever beim Absetzen des Scankopfes an die Probenoberfläche stoßen bzw. sogar abbrechen würde.

Die Minispule wurde durch zwei Molybdändrähte, die sich unterhalb der Molybdänbühne befinden, kontaktiert. Diese haben einen Durchmesser von 0,5 mm. Dazu wurde die Drahtenden der Minispule abisoliert und angeschweisst. Aufgrund des sehr geringen Durchmessers des Drahtes ist dies jedoch nur sehr schwierig möglich und die Schweißstelle wurde spätestens beim Einbau oft wieder gebrochen. Daher wurde der Draht auch durch Einklemmen des Drahtes zwischen dem Molybdändraht und der Keramikscheibe kontaktiert. Die Probe wurde dann meist direkt auf die Spule gelegt und von oben durch Molybdänringe befestigt.

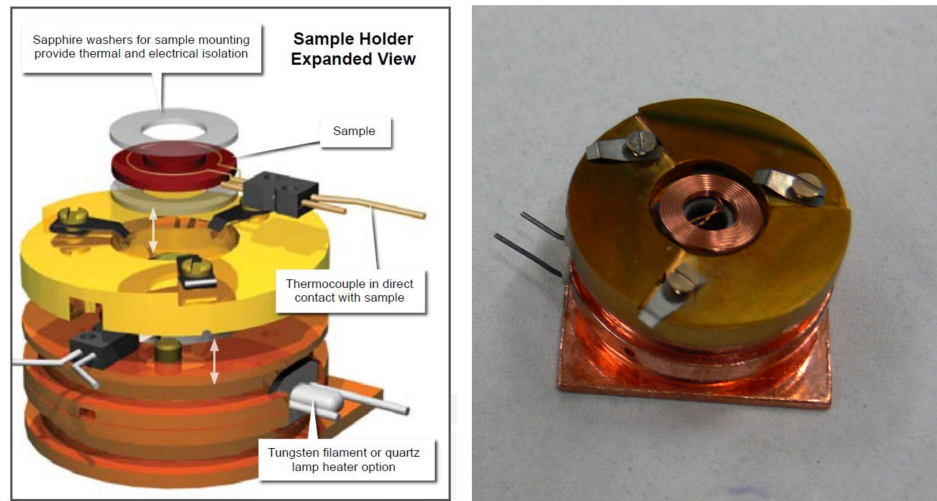


Abbildung 3.8: Links: RHK Probenhalter (aus Werbebroschüre). Insgesamt stehen 3 Kontaktpaare zur Verfügung: An der Frontseite sind 2 Kontaktmöglichkeiten zum Anlegen z.B. von Biasspannung, seitlich sind oben die Kontaktstellen für ein Thermocouple zur Temperaturmessung und darunter die Filament-, Quarzlampen bzw. Direktstromheizungskontakte. Rechts: RHK Probenhalter mit eingebauter Minispule. Diese wird elektrisch durch zwei Molybdändrähte kontaktiert und betrieben. Diese werden normalerweise zum Betrieb von Filamentheizung oder Quarzlampen benutzt.

3.6 Wirbelstrom-Mikroskop-Setup

Zum Betrieb der Minispule wurde der zusätzlich vorhandene Bias Drive Ausgang einer PLL Pro II von RHK verwendet. Dieser besitzt eine Bandbreite von bis zu 3 MHz, die damit ausreicht um höhere Harmonische eines kommerziellen MFM-Cantilever von einigen hundert kHz anzuregen.

Dieser Bias Drive Ausgang wird normalerweise zur Modulation während einer Kelvin Probe Messung verwendet. Um somit gleichzeitig zum Betrieb der Minispule auch Frequenzmodulierte Kelvin Probe Mikroskopie durchzuführen (typische AC Frequenzen von 1-2 kHz), wurde ein externer Lock-In Amplifier von Stanford Research verwendet (SR850). Eine Skizze des Aufbaus ist in Abbildung 3.9 gezeigt:

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten der Detektion der induzierten Wirbelströme: Zum einen kann man die Topographie- bzw. die Kelvin-Probe-Messung mit der Resonanzfrequenz des Cantilevers durchführen und gleichzeitig die Minispule auf der 1. Harmonischen betreiben (typischerweise 450-460 kHz). Durch den zusätzlichen Lock-in Amplifier der PII Pro II kann dann die Amplitude des Cantilevers bei dieser ersten harmonischen Frequenz ausgelesen und aufgenommen werden. Diese Möglichkeit entspricht dem, was Nalladega in seinen Experimenten an Luft durchgeführt hat. Signaltechnisch ist dies die sauberste Lösung, da aufgrund des großen Frequenzunterschiedes eine klare Unterscheidung möglich ist und ein entsprechender Crosstalk vermieden wird.

Die zweite Möglichkeit ist die Cantileveranregung auf der Resonanzfrequenz zwischen den Ditherpiezo und dem Magnetfeld der Minispule aufzuteilen. Dazu wird die Frequenz und Phase der Wechselspannung an die des Ditherpiezos gekoppelt. Die relative

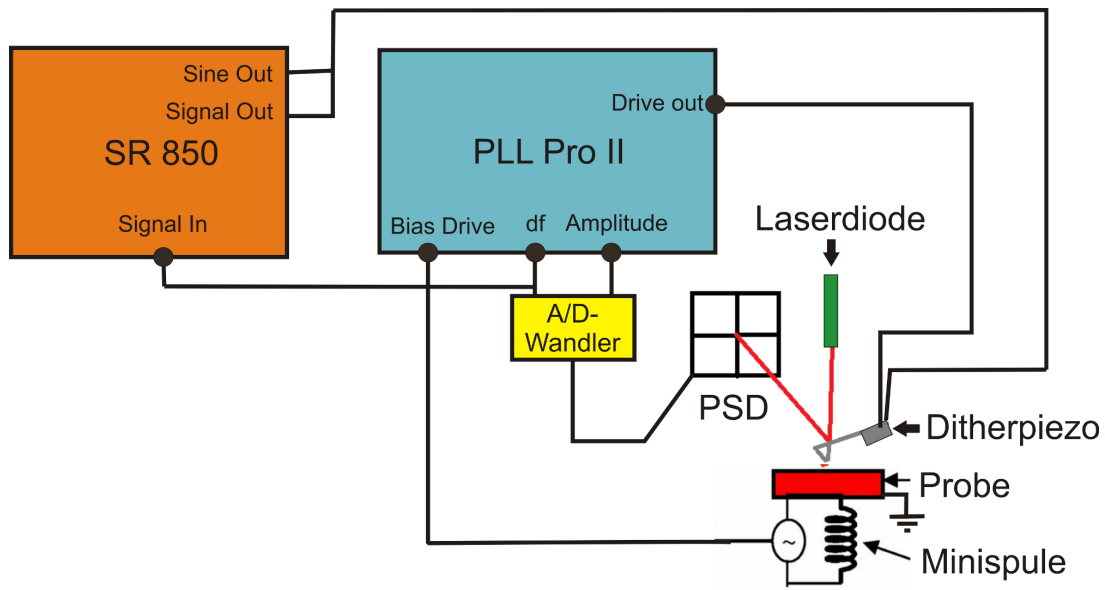


Abbildung 3.9: Skizze des verwendeten Wirbelstromexperiments: Die PLL Pro 2 kann durch einen zusätzlichen PLL sowohl die Amplitude der Eigenfrequenzanregung durch den Ditherpiezo als auch die durch den Drive Out erzeugten Anregungen durch die Minispule aus den Signalen der PSD gleichzeitig auslesen.

Der externe Lock-In Amplifier SR 850 verwendet in diesem Fall das df-Signal der PLL Pro II als Regelgröße für die Kelvin-Probe Messung genutzt.

Phase zwischen Minispulenfrequenz und Ditherpiezo wird dabei so verschoben, dass die Dissipation (dies ist die Anregungsamplitude des Ditherpiezos) minimal wird um maximale Sensitivität für die Magnetfeldänderungen an der Oberfläche zu erhalten. Der Wirbelstrom-induzierte Kontrast durch die Amplitudenmodulation sollte dann im Dissipationskanal als erhöhtes Signal auftreten. Dies entspricht dem ursprünglichen Gedanken von Hoffmann bzw. dem von Lantz et al., der ebenfalls im UHV Experimente durchgeführt hat [86].

Kapitel 4

Ergebnisse KPFM

4.1 Graphen auf SrTiO₃

4.1.1 Einführung und Probenpräparation

In diesem Abschnitt soll der Einfluss von SrTiO₃ auf Graphen untersucht werden. SrTiO₃ zeichnet sich vor allem durch seine sehr hohe Dielektrizitätskonstante aus. Dies ist besonders interessant für die Konstruktion von IGFETS, da Leckströme durch die relativ dicken Schichten bei gleichbleibender Kapazität deutlich verringert werden können [87].

Die Proben wurde hier durch Exfoliation von HOPG an Luft auf einen kommerziell erhältlichen SrTiO₃ (100)-Kristall von der Firma Crystek hergestellt [88]. Die Exfoliations-Methode wird dabei zum ersten Mal in [53] beschrieben.

Nach der Präparation wurden Einzel- (SLG), Bilagen- (BLG) und auch mehrlagige Regionen durch Ramanspektroskopie eindeutig identifiziert (Yvon LabRam mit einer Wellenlänge von $\lambda = 514,5$ nm einer Laserleistung von ≤ 5 mW).

Zusätzlich wurde die Qualität bzw. Defektfreiheit des Graphens durch Kontrolle der Abwesenheit des D-peaks bei 1350 cm^{-1} sichergestellt. Das Spektrum einer untersuchten Monolage ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Die Proben wurden anschließend über die Schleuse in die UHV-Anlage gebracht. Vor den Messungen wurden keine weiteren Präparationmaßnahmen, wie etwa Heizen oder ähnliches vorgenommen um etwaige Effekte von Adsorbaten beobachten zu können. Der Basisdruck während der Messungen war immer besser als 3×10^{-10} mbar. Zur Identifizierung und zum Auffinden der Graphenflocken wurde das in Kapitel 3 erwähnte Infinity K2 Mikroskop verwendet. Für die Kelvin-Probe Messung wurde ein SR850 Lock-In Amplifier von Stanford Research Systems verwendet. Die Wechselspannungsfrequenz lag für diese Messung bei etwa 300 Hz und einer Amplitude zwischen 0,5 und 0,8 V. Bei allen Messungen wurden entweder kommerziell erhältliche EFM Cantilever mit einer Cr/Pt Beschichtung (ElectriTap) und einer typischen Resonanzfrequenz von 260 kHz, hoch-dotierte Si Cantilever (Vi-

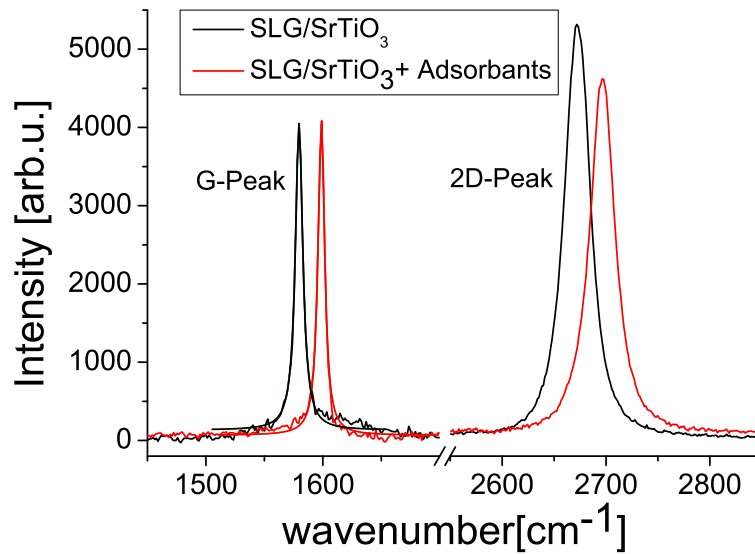


Abbildung 4.1: Ramanspektrum des 2D und G-Peaks einer Monolage Graphen auf SrTiO_3 jeweils mit und ohne Adsorbate aus [89]. Die Peaks für die Adsorbat-bedeckten Stellen sind zu höheren Wellenzahlen verschoben. Aus der Peak-Verschiebung, als auch der FWHM, können Rückschlüsse auf die Dotierung von Graphen gezogen werden [90, 91]. Die Spektren wurden mittels Lorentzlinien angefitet.

staprobe) mit einer typischen Resonanzfrequenz von 290 kHz oder MFM-Cantilever (MESP-HM von Bruker Probes) mit einer Resonanzfrequenz von 75 kHz verwendet. Mit dem optischen Setup konnten interessante Stellen identifiziert und der Cantilever in der Nähe positioniert werden. In Abbildung 4.2 ist ein Beispiel für die optische

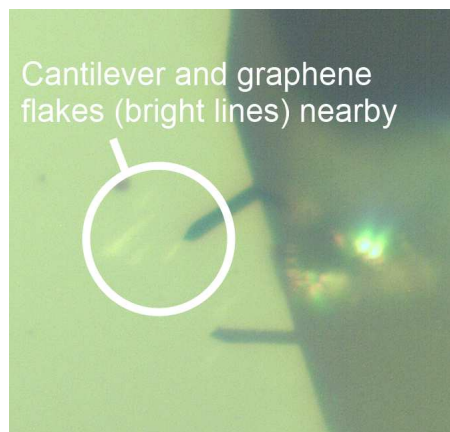


Abbildung 4.2: Sicht durch das Telemikroskop auf den Cantilever und einige Graphenflocken (weiße Markierung) [89].

Sichtung von Graphen auf SrTiO_3 gezeigt. Aufgrund des Beetle-prinzips des verwendeten Scankopfes ist während der Annäherung auch eine laterale Bewegung möglich. Dennoch ist das Anfahren mit entsprechender Erfahrung durchaus in einem zeitlich angemessenen Rahmen durchführbar.

4.1.2 Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse präsentiert und interpretiert.

In 4.3 ist ein typisches Topographie-Bild mit dem dazugehörigen Linienquerschnitt für einen Probenbereich mit einer Graphenflocke unterschiedlicher Dicke gezeigt. Der Höhenquerschnitt des Gebietes, markiert als A, zeigt sowohl SLG, BLG als eine 4-lagige Graphenschicht (4LG). Die gemessenen Stufenhöhen sind zwar etwas höher als der im Durchschnitt in der Literatur angegebene Wert, d.h. 0,34 nm [88], sind aber doch innerhalb der Toleranz von $\pm 0,5$ nm. In 4.3 rechts ist das zugehörige Kelvin-Probe-Signal

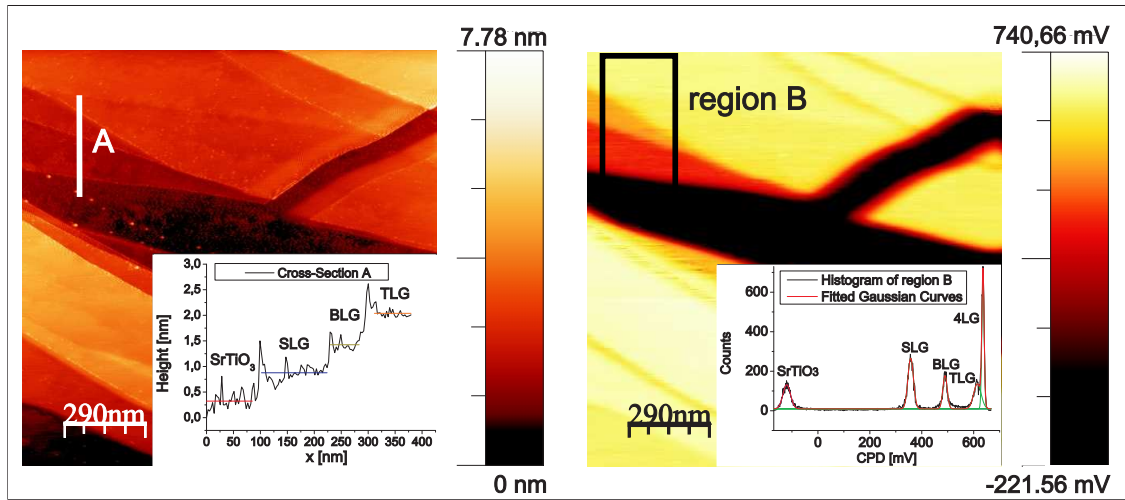


Abbildung 4.3: Topographie (links) und zugehöriges Oberflächenpotential der Graphen/ SrTiO_3 -Probe (aus [89]). Für die Messung wurde ein Vistaprobe Cantilever mit einer hochdotierten Si-Spitze verwendet. Während der Messung war die Spitze geerdet und sowohl Wechsel- als auch Gleichspannung wurden an die Probe angelegt. Die Frequenzverschiebung betrug $df = -5$ Hz und die Amplitude 20 nm.

zu sehen, welches simultan aufgenommen wurde. Histogramme dieses CPD-Bildes wurden dem mit B gekennzeichneten Gebiet entnommen um die CPD-Werte zu ermitteln. Dabei finden wir einen Wert für SrTiO_3 von $\Delta\Phi_{\text{SrTiO}_3} = -120,1$ meV, für die Monolage Graphen von $\Delta\Phi_{\text{SLG}} = -357,3$ meV, für die Bilage $\Delta\Phi_{\text{BLG}} = -489,7$ meV, für 4LG $\Delta\Phi_{\text{4LG}} = 614,3$ meV und schließlich $\Delta\Phi_{\text{FLG}} = 635,9$ meV für 5 Lagen oder mehr. Am oberen rechten Bildrand ist die dickste Graphenflocke mit mindestens 8 Lagen zu erkennen. Im allgemeinen weisen Graphenflocken mit 5 oder mehr Lagen keine Abweichungen der CPD-Werte untereinander auf (Mittelwert $\Delta\Phi \simeq 650 \pm 50$ meV.).

Wie bereits in den Grundlagen erläutert, muss eine Kalibrierung der CPD-Werte durchgeführt werden, um die Austrittsarbeit zu bestimmen. In diesem Fall kann jedoch ausgenutzt werden, dass innerhalb einer Messung keine Spitzenänderung aufgetreten ist und zudem die Austrittsarbeit von 5 oder mehr Lagen Graphen als äquivalent zu der von HOPG betrachtet werden kann. Diesen Gebieten kann daher die Austrittsarbeit von 4,65 eV zugeordnet werden [92]. Über Mittelung über mehrere Messungen und Auswertung der jeweiligen Histogramme können die Austrittsarbeiten in Abbildung 4.4 angegeben werden. Auf diese Weise kann einer Mono- und Bilage Graphen auf SrTiO_3

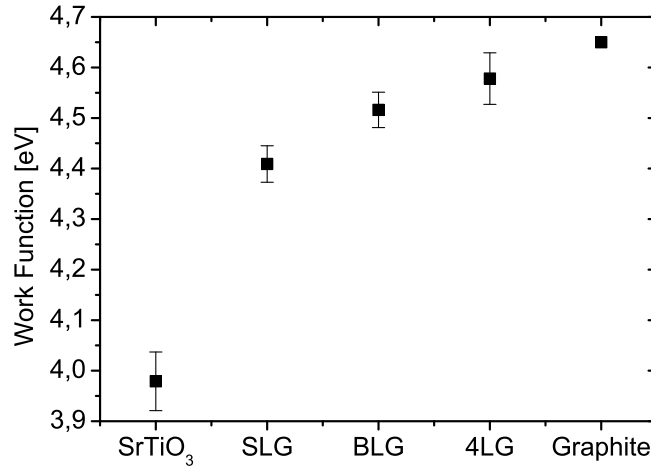


Abbildung 4.4: Gemessene Austrittsarbeitswerte für SLG, BLG, 4LG und HOPG bzw. FLG (aus [89])

Austrittsarbeitswerte von $\Phi_{SLG}^{SrTiO_3} = 4,409 \pm 0,039$ eV und $\Phi_{BLG}^{SrTiO_3} = 4,516 \pm 0,035$ eV zugeordnet werden. Der Austrittsarbeitswert $\Phi_{SLG}^{SrTiO_3}$ für eine Monolage Graphen wurde vor kurzem durch Coyz-Dias et al. mittels UPS-Messung bestätigt [93]. Allerdings wurde dabei durch CVD auf Kupfer hergestelltes und mittels Spin-Coating transferiertes Graphen verwendet. Wie bereits in [94] festgestellt wurde, kann dieser Austrittsarbeitsunterschied zur eindeutigen Identifizierung von Mono- und Bilagen Graphen genutzt werden.

Aus diesen Daten kann auch die Austrittsarbeit von SrTiO₃ ermittelt werden und zwar $\Phi_{SrTiO_3} = 3,979 \pm 0,058$ eV. Dieser Wert liegt unterhalb der in der Literatur gefundenen Werte für bulk-artiges SrTiO₃ von 4,13 - 4,34 eV [95, 96]. Die hier durchgeführte Messung ist jedoch oberflächensensitiv und die Oberflächenterminierung ist nicht genau bekannt. Nach der mechanischen Politur von SrTiO₃ (100) liegt vermutlich eher eine TiO₂- als eine SrO-Terminierung vor. Die jeweiligen Austrittsarbeitswerte liegen bei $\Phi_{SrO} = 3,3$ eV [97] bzw. $\Phi_{TiO_2} = 4,1$ eV [98]. Der hier gemessene Wert würde daher mit einer bevorzugt TiO₂-terminierten Oberfläche übereinstimmen, wobei die recht große Standardabweichung durch die Mittelung mit SrO-terminierten Gebieten erklärt werden kann. Zudem spielen hier auch sicher Verunreinigung (vor allem Klebereste) und die Tatsache, dass die Präparation an Luft durchgeführt wurde, eine Rolle.

Wenn Graphen auf ein Substrat aufgebracht wurde, kann ein Ladungstransfer stattfinden. Der genaue Mechanismus ist noch unbekannt, aber außer Doping wurden auch die Bildung von Interface-Dipolen, als auch chemische Bindung und Bandverbiegungseffekte diskutiert [99, 91, 100, 101]. In einem einfachen Modell findet ein Transfer von Elektronen von dem Material mit der kleineren Austrittsarbeit (SrTiO₃) zu dem Material mit der höheren Austrittsarbeit (Graphen) statt. In dem hier untersuchten Probensystem würde somit eine Ladungsakkumulation im Graphen in Form einer n-Dotierung vorliegen. Eine vollständig SrO-terminierte Oberfläche würde diesen Effekt

verstärken.

Mittels einer Graphenflocke mit Rückkontakt haben Yu et al. gezeigt, dass die Austrittsarbeit von SLG/ SiO_2 , gemessen mit Kelvin Probe, direkt mit dem Shift des Fermi-Niveaus zusammenhängt. Die Abschirmung von Ladungen und Dipolen [99, 102] ist mehr oder weniger effektiv, in Abhängigkeit von der Zahl der verfügbaren Ladungsträger pro Lage. Datta et al. zeigten für SLG/ SiO_2 , dass die Abschirmung mit der Lagenzahl skaliert und erklärten, dass Adsorbat-induzierte Änderungen des Oberflächenpotentials in einen Offset resultiert, jedoch nicht mit der Lagenzahl veränderlich sind. Mittels Kontaktierung von Graphenflocken können diese Offsets aufgrund Adsorbat-induzierter Dipole prinzipiell am Ladungsneutralitätspunkt festgestellt werden, sind auf anderen Wegen jedoch schwer zu untersuchen.

Insgesamt ist zu beobachten, dass die Austrittsarbeit von Graphen kleiner als die von Graphit ist (siehe Abb. 4.4). Das heißt, dass das Fermi-niveau um ca. 250 mV angehoben ist. Dies entspricht einer Ladungsträgerdichte von $n_e = 4,6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und ist somit 4-mal höher als bisher bei n-dotierenden isolierenden Substraten beobachtet [103]. Verglichen mit freistehendem Graphen ($\Phi = 4,57 - 4,7 \text{ eV}$ [104, 105, 106]) ist der gemessene Austrittsarbeitswert für SLG/ SrTiO_3 kleiner. Die Abschirmlänge liegt nach Abb. 4.4 bei 5 Lagen, was in guter Übereinstimmung mit vorigen Studien ist [99, 103]. In komplementären Studien von isolierten Graphenflocken auf SrTiO_3 mittels Raman-spektroskopie an Luft konnte eine Ladungsträgerdichte von bis zu $n_e \simeq 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ auf einigen Proben gemessen werden, während auch eher p-dotierte Proben auftraten [39].

Kelvin-Probe-Messungen an Luft für Graphen/ SiO_2 ergaben bisher das eine p-Dotierung des Graphens auftritt [102]. Es gibt jedoch sehr starke Hinweise auf einen deutlichen Einfluss von Adsorbaten, wie beispielsweise Wasser, auf die gemessenen CPD-Werte, was einen Vergleich von Luft- und UHV-Messungen schwierig macht. Im Fall von Wasser kann sowohl H_2O als auch O_2 als Elektronenakzeptor auftreten und somit eine Dotierung mit Löchern induziert werden [106, 107, 108]. Dieser Effekt lässt sich auch in den UHV-Messungen nachweisen. Abbildung 4.6 zeigt ein typisches Kelvin-Probe-Bild, in welchem Adsorbatflecken sowohl in der Topographie- als auch im CPD-Bild zu sehen sind. In dieser Aufnahme beträgt der Unterschied in der Austrittsarbeit zwischen Stellen mit und ohne Adsorbaten etwa 130 mV. Daher ist festzustellen, dass die Substrat-induzierte n-Dotierung durch Wasser reduziert wird.

UHV Messungen an epitaktischem Graphen auf SiC ergaben eine monotonen Ansteigen der Austrittsarbeit beim Übergang von SLG zu BLG [94], wobei ein Unterschied von $135 \pm 9 \text{ meV}$ gemessen wurde, was unter Berücksichtigung des Messfehlers nahe an dem im Rahmen dieser Arbeit festgestellten Wert von $107 \pm 36 \text{ meV}$ liegt. Die Austrittsarbeit von SiC ($\Phi_{\text{SiC}} = 4,52 \text{ eV}$) liegt über der von SrTiO_3 und SLG/ SrTiO_3 (siehe Abbildung 4.5) und sollte daher zu einer p-Dotierung von Graphen führen. Allerdings wurde festgestellt, dass die Verschiebung des Fermi-Niveaus durch Elektronen entstanden ist [109, 110, 111]. Dies kann durch den sogenannten "carbon-rich interface layer" (IFL), der von Filleter et al. als Quelle für die n-Dotierung im Fall von Graphen/SiC

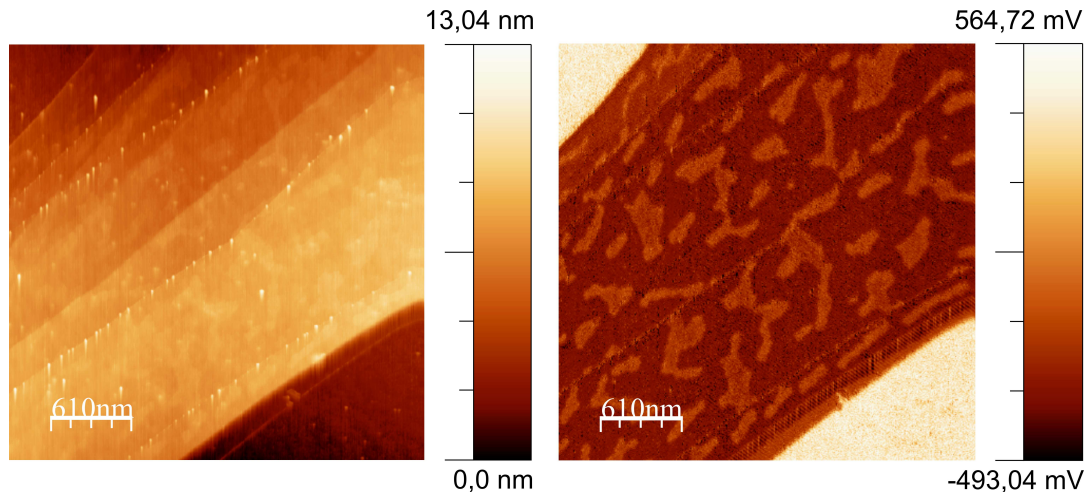


Abbildung 4.7: Links: Topographie einer Mono-, Bi- und mehrlagiges Graphen/Graphit. Man sieht am unteren Rand einen schmalen Streifen bestehend aus einer Monolage. Diese ist an einer Stelle etwas eingerissen. **Rechts:** Simultan aufgenommenes Kelvin Probe Bild. Es zeigt sich wie in Abbildung 4.6 ein Shift von ca. 130 mV, der allerdings nicht von der Schichtdicke abhängt. Die Messung wurde mit einem EFM-Cantilever (Electritap) durchgeführt ($df = -5$ Hz, Amplitude 20 nm)

4.1.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend wurden im Rahmen dieser Arbeit die ersten UHV-Messungen an Graphen/ SrTiO_3 durchgeführt. Durch die Kelvin-Probe-Daten konnten erstmalig absolute Werte für die Austrittsarbeit für SrTiO_3 , SLG und BLG gemessen werden. Die CPD-Werte weisen auf eine vergleichsweise starke n-Dotierung von Graphen hin. Es wurde zudem gezeigt, dass eine Abschwächung der Dotierung durch interkaliertes Wasser vorliegt.

In später durchgeführten Experimenten konnte zudem festgestellt werden, dass die Austrittsarbeit durch Bestrahlung mit Ionen um bis zu 400 meV verändert werden kann [112]. Zudem konnte an geheizten Proben der Austrittsarbeitsunterschied zwischen SLG und BLG bestätigt werden [113, 39], was nochmals den durch Adsorbate induzierten Shift zu höheren Austrittsarbeiten unterstützt.

4.2 Graphen auf Gold

4.2.1 Einführung und Probenpräparation

Exfoliation von Graphen auf metallischen Oberflächen führt oft zu Doping bzw. Bandverbiegungs - Effekten. STM-Messungen haben gezeigt, dass Graphen auf Gold auch durch Interkalation von Wasser aus der Umgebung einen Einfluss auf die Bandstruktur haben kann [114]. Genauso ist die Morphologie des Goldsubstrats von Bedeutung. Es ist in der Literatur bekannt, dass beim Übergang der Goldoberfläche von einer Nano-

partikel - zu einer Dünnschichtstruktur ein Übergang von einer n-Dotierung des Graphens zu einer p-Dotierung beobachtet worden ist [115].

In diesem Teil soll die Abhängigkeit der Austrittsarbeit von exfoliiertem Graphen auf Gold von der Temperatur im UHV untersucht werden. Auf dem mit 90 nm SiO_2 bedeckten Silizium wurde mittels thermischer Verdampfung ein 3 nm dicker Titanfilm gewachsen, der als Haftmittel für das Gold dient. Anschließend wurde ein 30 nm dicker Goldfilm aufgedampft. Graphen wurde anschließend von einem HOPG-Kristall exfoliiert. Zusätzlich wurde eine Bestrahlung der Probe am GANIL in Frankreich mit Xenon $+23$ - Ionen mit einer kinetischen Energie von 100 MeV und einem Einstrahlwinkel von 2 Grad relativ zur Oberfläche vorgenommen, um gut identifizierbare Nanostrukturen zu erzeugen oder in die Graphenlage einzuschreiben.

4.2.2 Ergebnisse FM-KPFM bei Raumtemperatur

In Abbildung 4.8 ist eine Kelvin-Probe-Aufnahme ohne vorherige Wärmebehandlung zu sehen. Auf dem Goldsubstrat selbst sind linear verlaufende Vertiefungen zu sehen,

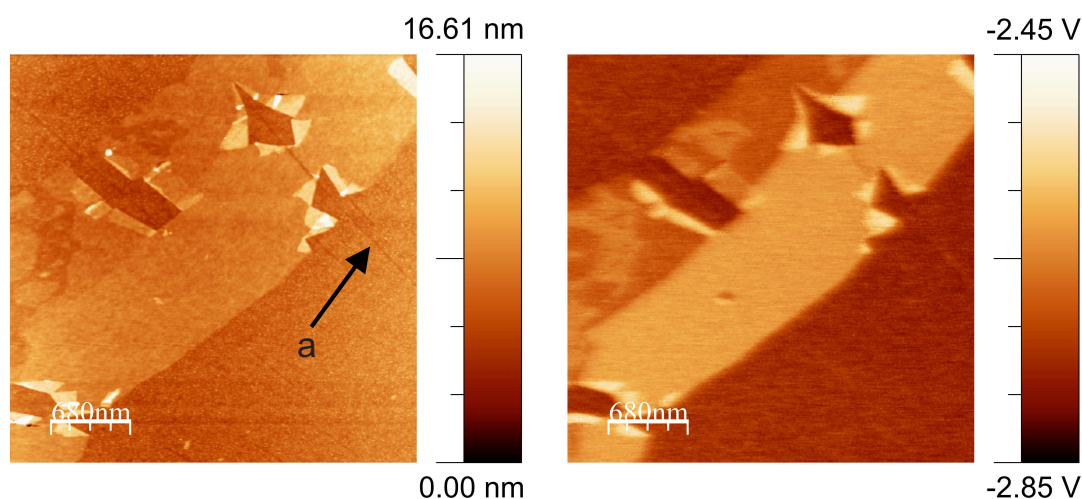


Abbildung 4.8: Links: Topographie der Graphen/Au Probe. Man erkennt linienförmige Vertiefungen (a), die durch die eingestrahnten Ionen entstanden sind. Rechts Zugehöriges Kelvin-Bild.

die durch die einstrahlenden Ionen erzeugt wurden. Wenn diese Vertiefungen eine Monolage Graphen schneidet, zeigen sich charakteristische Auffaltungen, die bereits auf isolierenden Substraten, wie SrTiO_3 beobachtet wurden [116].

Im zugehörigen Kelvin-Bild weisen diese Vertiefungen auf der Goldoberfläche einen leicht erhöhten CPD-Wert auf. Dies kann zum einen darauf hinweisen, dass die Goldoberfläche relativ stark mit Adsorbaten bedeckt ist bzw. auch eine strukturelle Änderung der Goldoberfläche durch lokale Erhitzung stattgefunden hat. Allerdings ist eine Erhitzung oberhalb der Schmelztemperatur für Metalle eher unwahrscheinlich aufgrund der hohen Beweglichkeit der Elektronen.

Die Monolage Graphen (nachfolgend mit SLG abgekürzt) weist im Kelvin-Bild eine um 50 mV kleinere Austrittsarbeit als Gold auf. Für die Austrittsarbeit von Gold wird in

der Literatur im allgemeinen ein Wert zwischen 5.1 bis 5.4 eV angegeben [117]. Bei einer aktuelleren Untersuchung der Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Luftfeuchtigkeit wurde ein Bereich zwischen 5,46 und 5,33 eV gemessen [118]. Man sieht, dass die im Topographiebild zu erkennenden Flecken, die durch Wasser gebildet werden, einen Einfluss auf die Austrittsarbeit haben. Wasser auf Graphit bzw. Gold wurde bereits in [119] untersucht. Dort wurde Graphit einer Atmosphäre von 90% relativer Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Dabei zeigten sich auf Graphit typischerweise Wasserinseln mit einer Höhe von 5 nm, die aber mit der Zeit zu einer Bedeckung mit 2 nm dicken größeren Inseln führt. Setzt man dann das Graphit sehr kleiner relativer Feuchtigkeit aus (unter 2%), verschwinden beide Wasserinselarten vollständig. Im UHV zeigt sich dieser Effekt ohne weitere Präparation auch noch nach einigen Tagen nicht, wie in Abb. 4.8 zu sehen. Daher soll nun der Einfluss der Temperatur untersucht werden.

4.2.3 Ergebnisse nach Erwärmen

Abbildung 4.9 zeigt eine Kelvin-Probe-Messung nach dem Erhitzen auf 453 K für 2 Stunden: Insgesamt ist im Kelvin-Bild eine deutliche Kontrastinversion zwischen Gra-

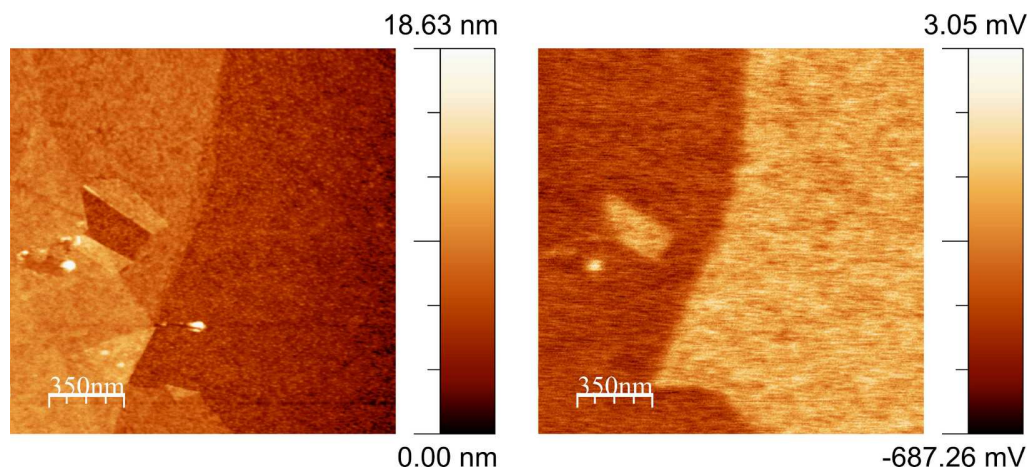


Abbildung 4.9: Links: Topographie der Graphen/Au Probe. Rechts: Gleichzeitig aufgenommenes Kelvin-Probe-Signal.

phen und Gold zu beobachten. Zudem ist der CPD-Wert insgesamt um etwa + 2,5 V verschoben. Der Kontrast zwischen SLG, gefaltetem Graphen und BLG/FLG ist unterhalb des Rauschlevels.

Die Topographie zeigt keine großen Änderungen gegenüber der Situation bei Raumtemperatur. Die durch die Bestrahlung entstandenen Vertiefungen sind sowohl auf dem Substrat als auch unterhalb von Graphen noch deutlich sichtbar. Die Rauigkeit der Goldoberfläche ist allerdings etwas kleiner nach dem Erhitzen (0,76 nm bei RT verglichen mit 0,65 nm nach dem Erhitzen). In diesem Fall würde man eine kleine Erhöhung des p-Dotierungseffektes (d.h. Erhöhung der Austrittsarbeit) erwarten, da sich die chemischen Bindungen des Graphens mit Gold mit der Beschaffenheit der Goldoberfläche

Tabelle 4.1: Oberflächenpotentiale (OP) und Austrittsarbeit (WF) bei RT und nach dem Erwärmen

Gebiet	OP @ RT	WF @ RT	OP Nach Erhitzen	WF nach Erwärmen
Gold	-2748 mV	5.4 eV	-276.8 mV	5.4 eV
SLG	-2659 mV	5.311 eV	-476.5 mV	5.6 eV
Gefaltetes Graphene	-2595 mV	5.247 eV	-476.5 mV	5.6 eV
SLG+Wasser	-2698 mV	5.35 eV	-476.5 mV	5.6 eV
BLG	-2618 mV	5.27 eV	-476.5 mV	5.6 eV

ändern und damit auch die elektronische Struktur verändern können. Im Besonderen beim Übergang von Nanopartikel-artiger Goldoberfläche zu einem Film wurde ein Übergang von n- zu p-dotiertem Graphen beobachtet [115].

Das Histogramm in Abbildung 4.10 zeigt alle gemessenen Bias Werte und deren zugehörige topographische Bereiche. Die Auswertung der Histogramme ist in Tabelle

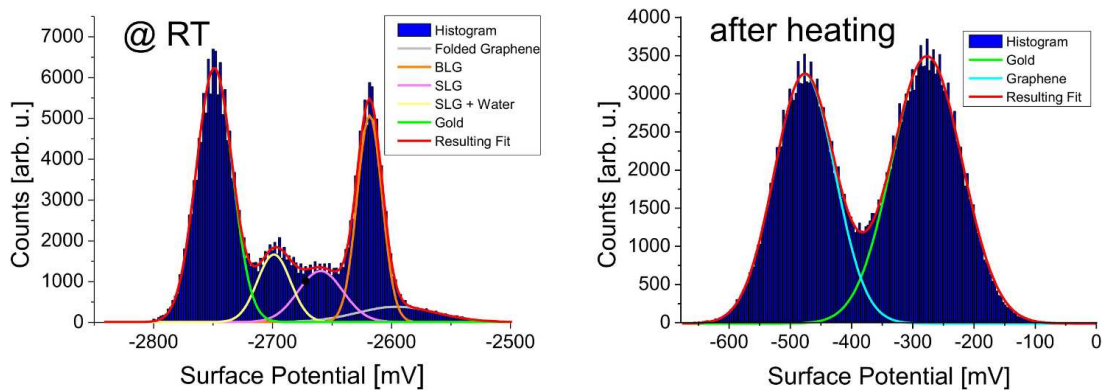


Abbildung 4.10: Links: Histogramm des Kelvin Bildes bei RT. **Rechts:** Histogramm des Kelvin Bildes nach dem Erhitzen. Der Kontrast zwischen SLG und BLG bzw. höheren Lagen ist verschwunden und der Kontrast zwischen Graphen und Gold ist invertiert.

4.2 zusammengefasst: In der Tabelle wurde angenommen, dass sich die Austrittsarbeit von Gold nicht geändert hat. Es ist jedoch bekannt, dass Titan durch Heizen in einen Goldfilm diffundieren kann [120]. Um dies zu untersuchen, wurde eine XPS-Messung gemacht. Abb. 4.11 zeigt das Ergebnis: In [120] wurde der Goldfilm mit einer Temperatur zwischen 200 - 400 C für 1-6 Stunden geheizt. Gleichzeitig wies der Film allerdings eine größere Dicke mit 260 nm auf, während der in dieser Arbeit verwendete Film eine Dicke von nur 30 nm aufweist.

Insgesamt ist der Titanpeak im Vergleich mit [120] kaum zu sehen. Daher ist die Kontrastinversion nicht mit einer Änderung der chemischen Zusammensetzung des Substrates zu erklären, d.h. mit einer globalen Anreicherung von TiO_2 an der Goldoberfläche. Daher ist auch die obige Annahme gerechtfertigt, dass die Austrittsarbeit des Goldes gleich bleibt. Aus dem Topographiebild lässt sich zudem schließen, dass es kaum noch Fleckenbildung durch das adsorbierte bzw. interkalierte Wasser gibt. Bei Raumtem-

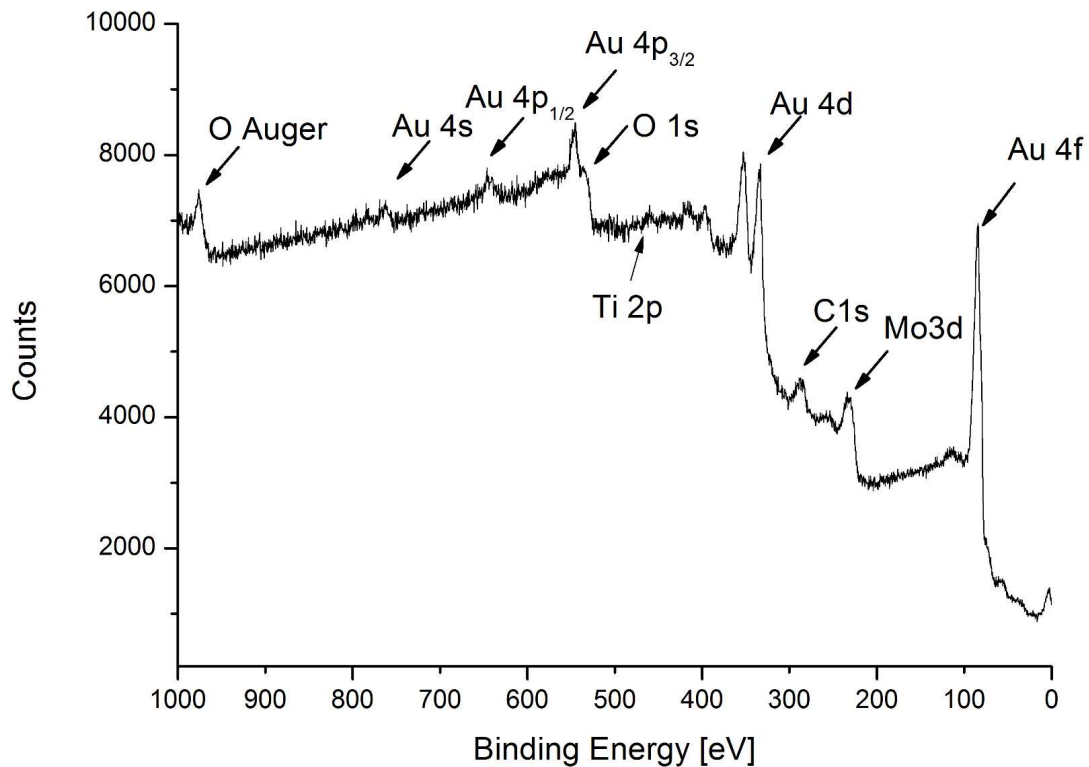


Abbildung 4.11: Die XPS-Messung zeigt klar die Elemente Gold als auch Molybdän, aus dem die Ringe bestehen, mit denen die Probe von oben fixiert ist (vgl. Kapitel 3.5). Sauerstoff ist ebenfalls gut sichtbar, wohingegen der Titan 2p-Peak kaum zu beobachten ist.

peratur hat sich gezeigt, das Wasser das Oberflächenpotential um 39 mV verringert. Daher würde man nach dem Erhitzen erwarten, das der CPD-Wert ansteigt (d.h. die Austrittsarbeit sinkt). Überraschenderweise ist aber das Gegenteil zu beobachten. Die p-Dotierung wird sogar noch verstärkt. Dies ist möglicherweise mit den Besonderheiten des Interfaces zwischen Gold und Graphen zu erklären. Wie oben bereits erläutert, ist die Morphologie der Goldoberfläche ein wichtiger Faktor für die Dotierung des Graphens. Womöglich heilt das Gold auch bei den kleineren Temperaturen aufgrund der kleineren Schichtdicke schneller aus und vollzieht den Übergang zu einer glatteren Oberflächenstruktur. Dies erkennt man auch an der Verringerung der Oberflächenrauigkeit.

Man liest dem Histogramm nach dem Erhitzen ab, das die Halbwertsbreite des CPD-Signals deutlich vergrößert wurde. Allerdings nicht so stark, dass die zuvor gemessene Differenz zwischen Mono- und Bilagen nicht mehr messbar wäre.

Eine mögliche Erklärung für die kaum noch vorhandene veränderte Änderung der Austrittsarbeit beim Übergang von Mono- zu Bilagen ist eine Interkalation von Gold zwischen der ersten und zweiten Lage von Graphen. In [121] wurde gezeigt, das durch Erhitzen von aus einer Knudsenzelle aufgedampftem Gold auf epitaktisch gewachse-

nem Graphen eine elektronische Entkoppelung des Graphens vom Substrat SiC erreicht werden kann. Dies konnte durch den Nachweis der typischen linearen Dispersion des Graphens mittels ARPES gemessen werden. Damit konnte geschlossen werden, das Gold zwischen dem Si-terminierten SiC und der Monolage Graphen interkaliert, welches dann für die elektronische Entkopplung des Graphens sorgt [122]. Dabei wandert das Gold unter die Kanten des Graphens und sammelt sich unter der Monolage an. In dem hier vorliegenden Fall würde entweder der umgekehrte Vorgang zu dem in [121] vorliegen, nämlich, dass Gold von unten über die Graphenkanten wandert und zwischen den Graphenlagen interkaliert. Dieser Interkalationsprozess wurde bereits durch [123] untersucht. Fauchard führt darin aus, dass die Interkalation von Gold zwischen Graphitschichten durchaus möglich ist. Der Grund hierfür liegt in der lamellaren Struktur der schwach gebundenen Graphitschichten. Dabei kommt es zu Redoxreaktionen, bei der ein Austausch von Elektronen zwischen dem Graphit und den interkalierten Metallatomen stattfindet.

Es wird jedoch auch erklärt, dass die Interkalation hauptsächlich bei elektropositiven Metallen, also Alkalimetallen wie Kalium, Rubidium und Caesium möglich ist. Bei weniger elektropositiven Metallen ist für die Interkalation ein Alkalimetall als Zusatz nötig. Gold ist sogar ein relativ stark elektronegatives Metall (2.4 auf der Paulingskala). Die Interkalation nach [123] wurde durch Eintauchen eines komprimierten Pyrolythischem Graphit-Kristalls (PyroGraphite Comprimé Carbone Lorraine) in eine geschmolzene Gold-Potassium Legierung erreicht. Dies entspricht jedoch nur sehr wenig der in diesem Experiment vorliegenden Verhältnissen. Vor allem wurde hier kein komprimierter pyrolytischer Graphit, sondern reines HOPG (hochorientierter pyrolytischer Graphit) verwendet.

Eine vergleichbarere Situation ist jedoch in [124] gegeben. Dort wurde Gold über verschiedene Arten auf HOPG aufgebracht und STM bzw. STS-Messungen durchgeführt. Das Gold wurde dabei entweder in Form von Nanodots durch Pulsen einer Goldspitze über der HOPG-Oberfläche bzw. in Form von 3-4 nm dicken Goldfilmen bzw. Inseln, die durch einen Sputterprozess mittels Argon-Ionen entstehen, aufgebracht. Bei diesen Experimenten wurden entweder keine weitere Präparation oder Erhitzen bei Temperaturen bis zu 450 K genutzt, was gut dem hier vorliegenden Fall entspricht.

Anschließend ergaben STS Messungen, dass ein Shift der Fermienergie auftritt, der sich durch Interkalation von Gold zwischen die Graphitschichten erklären lässt. Die Interkalation wurde dabei über die bevorzugte Anlagerung an Defekten im Graphitgitter erklärt. Exfoliiertes Graphen ist zwar ziemlich defektfrei, allerdings wurde in dem hier durchgeführten Experiment bestrahltes Graphen benutzt. Dieses ist eindeutig nicht defektfrei, wie man an den Faltungen auf der Monolage erkennen kann. Zwar sind Faltungen auf Bilagen selten bzw. gar nicht zu sehen, dennoch ist davon auszugehen, dass auch dort eine erhebliche Störung des Gitters am Gold-Graphen-Interface vorliegt, die eine Interkalation von Gold auch ohne Alkalimetalle möglich macht.

Weiterhin findet man in der Literatur, dass ebenso eine Kombination von Sauerstoff und gleichzeitigem Erhitzen bei Temperaturen zwischen 473 K und 533 K zur Bildung

von Defekten im Subnanometerbereich in Graphen führen kann [125]. Die Anwesenheit von Sauerstoff wurde zwar auch durch die XPS-Messung bestätigt, allerdings scheidet dieser Mechanismus aufgrund der knapp zu niedrigen Temperatur aus, da 473 K als Mindesttemperatur gilt um die Defektbildung in Gang zu setzen [126].

Damit ist hier die Bestrahlung neben den bereits vorhandenen Kanten der ausschlaggebene Faktor, der wahrscheinlich die Interkalation von Gold bei 453 K ermöglicht, da entsprechende Defekte des Graphens am Interface zur Goldoberfläche gebildet werden. Insgesamt betrachtet, konnte gezeigt werden, dass zum einen durch Erhitzen eine Verstärkung der p-Dotierung des Graphens durch Ausheilen des Interfaces und zum anderen eine Interkalation von Gold zwischen die Graphenlagen über die Kanten bzw. zusätzlichen Defekten aufgrund von Bestrahlung mit Ionen möglich ist.

4.3 MoS_2

4.3.1 Ergebnisse an Luft

MoS_2 ist ein weiterer Kandidat neben Graphen, um in zukünftigen Transistoren eingesetzt zu werden. In diesem Abschnitt soll wie zuvor für Graphen die Untersuchung des Einflusses des Substrates auf die Dotierung gemessen werden. Dabei wurden als Substrat sowohl SiO_2 als auch SrTiO_3 verwendet. Dabei wurden zum einen Kelvin-Probe-als auch μ -Photolumineszenz-Messungen durchgeführt.

Die Proben wurden exfoliiert und über Ramanspektroskopie identifiziert [75]. Die Kelvin-Probe-Messung wurde an Luft mittels eines Veeco 3100 Rasterkraftmikroskops und hoch-dotierten NCHR Spitzen mit einer typischen Resonanzfrequenz zwischen 290-300 kHz durchgeführt. Dabei wurde, wie bereits in den Grundlagen beschrieben, die Kelvin-Messung bei einer typischen Lifthöhe von 50 nm durchgeführt. Die Probe wurde geerdet und die Spannung an die Spitze angelegt. Zur Quantifizierung der Austrittsarbeit wurde eine HOPG-Probe als Referenz vermessen.

μ -Photolumineszenz-Messungen wurden ebenfalls durchgeführt um sie mit den erhaltenen Ergebnissen aus den Kelvin-Probe-Messungen zu vergleichen. μ -PL gilt als eine etablierte Methode um Halbleiter bezüglich ihrer direkten Bandlücke zu charakterisieren, besonders falls der untersuchte Halbleiter eine kleine laterale Fläche aufweist, wie dies bei exfoliierten Proben der Fall ist. Durch den Vergleich der Verschiebung der Bandlückenenergie lassen sich Rückschlüsse auf den Dotierungseffekt durch das Substrat machen. Bei diesem Experiment wurde ein LABRAM HR-PL von Horiba Jobin Yvon verwendet. Es nutzt dabei einen Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von 400 μW . Der Laserspot hat dabei einen Durchmesser von etwa 1 μm .

Bei der Kelvin-Probe-Messungen wurden Bereiche untersucht, in denen sowohl Monolagen, als auch mehrere Lagen MoS_2 vorhanden waren. Abbildung 4.12 zeigt ein typisches Ergebnis für $\text{MoS}_2/\text{SrTiO}_3$: Der Monolagenbereich erscheint im Kelvin-Bild heller als

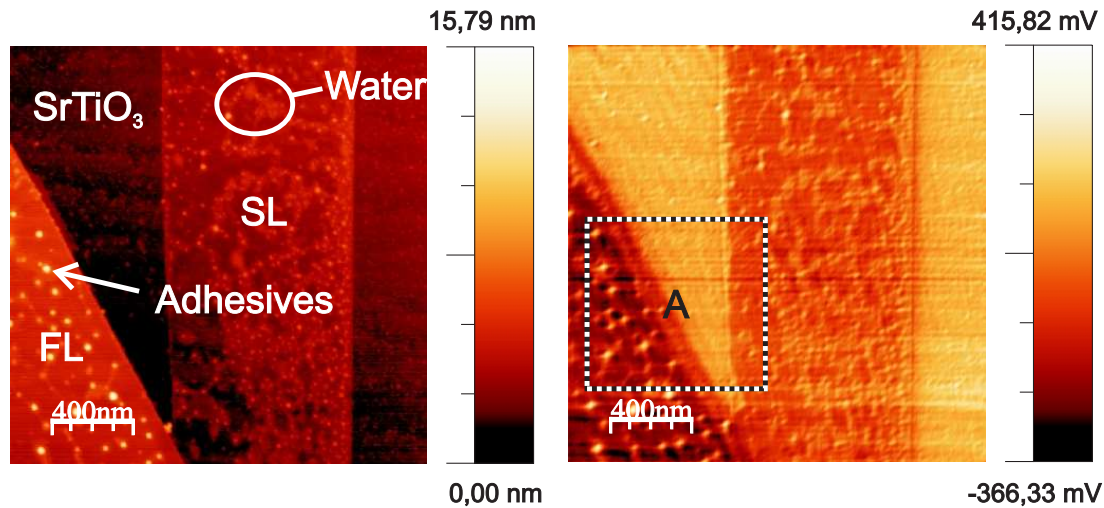


Abbildung 4.12: Links: Topographie von MoS₂/SrTiO₃, aufgenommen im Tappingmodus. Rechts: Im Liftmodus aufgenommenes Kelvin-Probe-Signal [127].

die mehrlagigen Bereiche, was auf eine Reduktion der Austrittsarbeit der Monolage relativ zum bulk-System hinweist.

Parallel zu dem oben gezeigten System Graphen/SrTiO₃ wird hier vermutet, dass eine Akkumulation von Elektronen in der MoS₂-Schicht auftritt. Das zugehörige Histogramm zu Abbildung 4.12 ist in Abbildung 4.13 gezeigt: Die Höhe der Monolage beträgt nach Auswertung mittels Histogramm $1,79 \pm 0,6$ nm und die des Substrates $1,09 \pm 0,2$ nm. Die Differenz von 0,7 nm ist damit in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten [128]. Allerdings liegt auch eine relativ große Standardabweichung von 0,6 nm vor, was vor allem an den noch vorhandenen Adsorbaten und den Stufenkanten des Substrates liegt. Dieses Problem ist bereits aus Untersuchungen an Graphen bekannt [129].

Aus den Kelvin-Histogrammen findet man eine Differenz zwischen SL MoS₂ und SrTiO₃ von 148 ± 4 mV. Durch Vergleich mit einer Messung auf frisch gespaltenem HOPG wurde die Austrittsarbeit bestimmt. Für SrTiO₃ beträgt sie hier $4,497 \pm 0,013$ eV, was etwas höher im Vergleich zu einer Messung aus der Literatur ist, bei der der gemessene Bereich zwischen 4,1 - 4,3 eV liegt [96]. Allerdings wurden diese Messungen im Gegensatz zur hier Vorliegenden im UHV durchgeführt.

Der Austrittsarbeitswert für SL MoS₂ liegt somit bei $4,645 \pm 0,017$ eV und für bulk

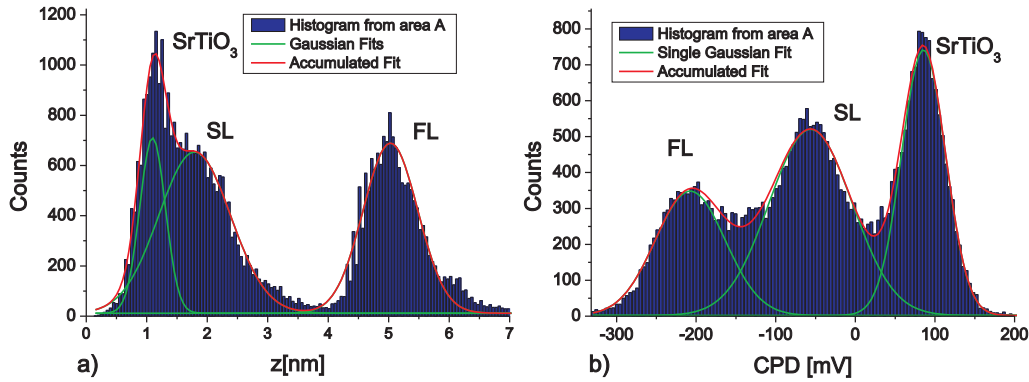


Abbildung 4.13: Links:: Topographie-Histogramm entnommen aus dem Bereich A in Abbildung 4.12. Rechts: Zugehöriges CPD-Histogramm [127].

MoS_2 , welches aus der FL Region entnommen wird, bei $4,866 \pm 0,017$ eV. Der letztgenannte Wert ist damit in guter Übereinstimmung mit Photolumineszenzmessungen, welche einen Wert von 4,8 eV für das bulk-Material angeben [130]. Damit ist die Austrittsarbeit von SL MoS_2 um 220 mV im Vergleich zu FL MoS_2 reduziert. Dieses Verhalten ist damit ähnlich zu dem von Graphen/ SrTiO_3 . Eine Messung auf SiO_2 war aufgrund von Aufladungseffekten nicht möglich.

Im Gegensatz zur Kelvin-Probe Messung konnten μ -Photolumineszenz-Messungen sowohl bei der SrTiO_3 Proben als auch der SiO_2 Probe durchgeführt werden. Die Messung wurde auf SL und TL (drei Lagen) durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.14 zu sehen: Der Lorentzfit des Peaks für die Monolage auf SrTiO_3 ergibt für die direkte

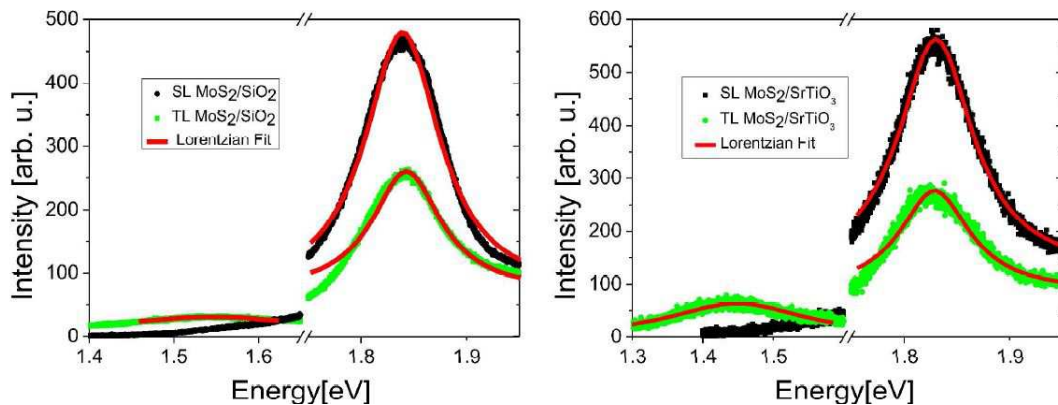


Abbildung 4.14: μ - PL-Messung auf Mono und Trilagen MoS_2 [127]. Die direkte Bandlücke für SL MoS_2 hat auf SiO_2 als auch auf SrTiO_3 fast denselben Wert. Die indirekte Bandlücke wird ab drei Lagen sichtbar.

Bandlücke einen Wert von $1,829 \pm 0,04$ eV. Auf SiO_2 liegt der Wert im Vergleich bei $1,839 \pm 0,042$ eV und ist somit im Rahmen der Messgenauigkeit als gleich groß anzusehen. Die indirekte Bandlücke ist hier, wie zu erwarten, nicht messbar.

Zum Vergleich wurden auch Messungen auf drei Lagen MoS_2 (TL) durchgeführt. Hier ist die direkte Bandlücke noch detektierbar, ist aber in ihrer Intensität stark reduziert.

Für die indirekte Bandlücke wurde ein Wert von $1,547 \pm 0,151$ eV für SiO_2 und $1,449 \pm 0,122$ eV für SrTiO_3 gemessen. Unter Berücksichtigung der relativ großen Halbwertsbreite des Signals, liegt eine gute Übereinstimmung mit den in der Literatur bekannten Werten für drei Lagen MoS_2 vor [76].

Im Vergleich zur Monolage ist die Verschiebung der Fermienergie auf dem Bulkmaterial kleiner als die in der Kelvinmessung aufgetretene Differenz der CPD zwischen bulk und SL. Dies ist vor allem auf den Einfluss des adsorbierten/interkalierten Wassers und Kleberesten zurückzuführen. Zudem sind auch Aufladungseffekte zu berücksichtigen, was sich in einer späteren UHV-Messung bestätigt.

Insgesamt betrachtet, ist daher ein effektiver Ladungstransfer nicht nachweisbar. Daher ist eine Messung im UHV nötig. Zudem soll im Zuge dessen der Einfluss des Substrates und deren Morphologie untersucht werden.

4.3.2 Ergebnisse im UHV

Im Speziellen wurde nachfolgend untersucht, welchen Einfluss sowohl mechanischer Stress als auch die Beschaffenheit des Substrates auf eine Monolage MoS_2 hat. Dazu wurden Monolagen auf einem 90 nm dicken SiO_2 -Film exfoliiert. Zuvor wurden zusätzlich Vertiefungen in das SiO_2 mittels induktiv gekoppeltem Plasma-Ionen-Ätz-Verfahren unter Verwendung von Cl_2/N_2 geätzt. Als Maske wurde Fotolack verwendet, der durch optische Lithographie strukturiert wurde. Der Ätzvorgang wurde bei einer Temperatur von 35°C und einem Basisdruck von 8×10^{-3} mbar durchgeführt. Dieser führt dazu, dass sich Vertiefungen, die eine erhöhte Oberflächenrauigkeit am Boden aufweisen, bilden [131]. Diese haben in dem hier vorliegenden Fall eine nominelle maximale Tiefe von 40 nm und einen Durchmesser von $2\ \mu\text{m}$. Nach der Exfoliation wurden die Monolagen mittels optischem Kontrast und Ramanspektroskopie eindeutig identifiziert.

Bevor mit dem Kelvin-Probe Experimenten begonnen wurde, wurde die Probe für 30 Minuten bei 473 K mittels Filamentheizung ausgeheizt um Adsorbate zu entfernen. Abbildung 4.15 zeigt ein typisches KPFM-Bild und die entsprechende CPD-Verteilung. Wie zu erkennen ist, sind nicht alle Verunreinigungen vollständig beseitigt worden, was zu einer Reduzierung der CPD-Werte führt. Die entsprechenden Histogramme werden daher nur aus relativ sauberen Gebieten entnommen. Die Kalibrierung über den Goldkontakt führt hierbei zu folgenden Austrittsarbeitswerten:

Der Wert für FL MoS_2 liegt mit 4,59 eV deutlich über dem in der Literatur gefundenen

Tabelle 4.2: CPD MoS_2 bei Raumtemperatur

Bereich	Austrittsarbeit
Monolage MoS_2	4,49 eV
Bilage MoS_2	4,54 eV
FL MoS_2	4,59 eV

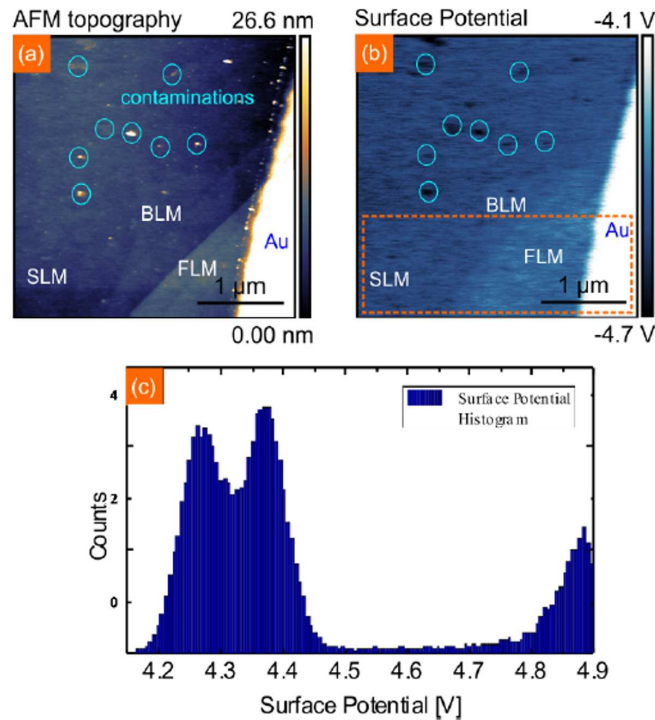


Abbildung 4.15: (a) NC-AFM Zoom-in eines Bereiches der aus Mono-, Bi und einigen Lagen MoS_2 besteht. Zudem ist rechts ein Teil des Goldkontakts zu erkennen. (b) Zugehöriges KPFM Bild. Die Kalibrierung wird an Gold durchgeführt, um die entsprechenden Austrittsarbeitswerte zu erhalten. (c) Linienprofile der Austrittsarbeit entsprechend der in (b) markierten gestrichelten Linien. Aus [132].

Wert von 5,25 eV [133]. Dies ist darin begründet, dass die hier vorgestellten Messungen im UHV stattgefunden haben und ein großer Teil der Verunreinigungen erfolgreich beseitigt wurde. Eine entsprechend bessere Vergleichsmöglichkeit ist mit Messungen mittels Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie möglich [134, 135, 136, 137]. Diese zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem hier erhaltenen Wert. Davon ausgehend kann nun der Einfluss der Morphologie des Substrates untersucht werden.

Aufgrund der hohen Flexibilität der Monolage stellt sich bei der Vermessung mittels AFM im UHV heraus, dass sich die Monolage nicht frei über das Loch spannt, sondern sich in die Vertiefung hineinlegt und der Topographie des Substrates folgt (siehe Abbildung 4.16). Zur Kompensation von Aufladungseffekten wurde die MoS_2 -Flocke mit einem Goldkontakt versehen, da während der Messung ein mit der Zeit anwachsender Shift im CPD-Wert festgestellt wurde. Somit kann, falls das Ausgangssignal des Kelvin-Controllers mehr als den Maximalwert von 10 V ausgibt, die Flocke durch eine entgegengesetzte Spannung wieder in den messbaren Bereich gebracht werden. Das Messergebnis ist in Abbildung 4.17 zu sehen. Wie aus dem Topographiebild und dem Histogramm abzulesen, liegt der tiefste Punkt innerhalb der Mulde ca. 84 nm unter dem Monolagenniveau. Damit wäre die Oxidschicht fast vollständig weggeätzt. An Luft wurde allerdings eine Tiefe von nur 40 nm gemessen. Dieser Unterschied ist aber durchaus durch die erhöhte Rauigkeit und Fehler im CPD-Signal während der Messung im UHV zu erklären, welche zu einem Kraft-Offset führen. Besonders die über

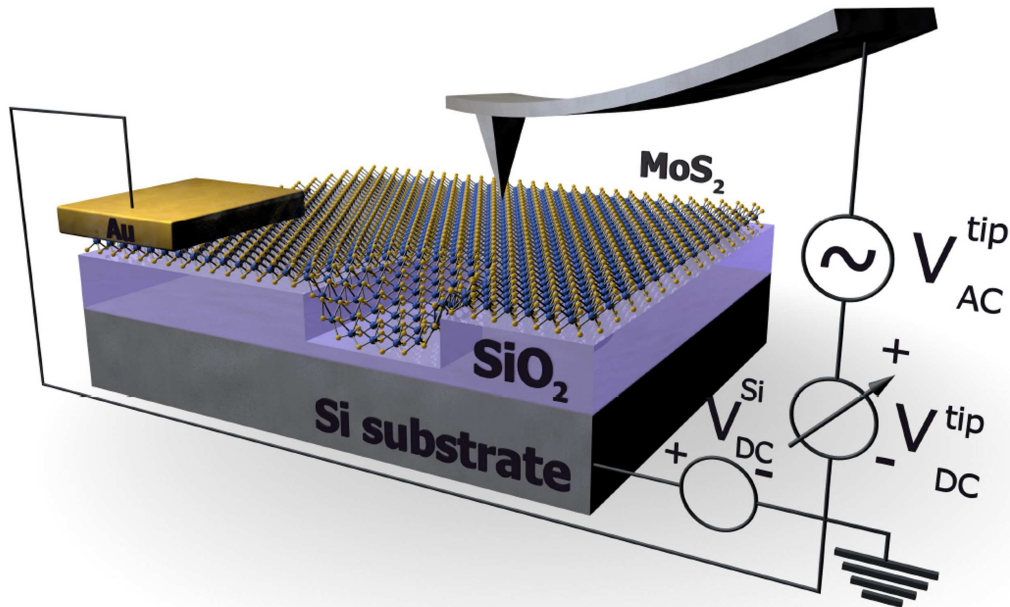


Abbildung 4.16: Schema des untersuchten MoS₂-Systems. Die Monolage wurde nach der Exfoliation über ein aufgedampftes Goldpad kontaktiert, das wiederum mit einem dünnen Golddraht mit einer Spannungsquelle verbunden ist, um auftretende Aufladungseffekte zu kompensieren. Aus [132].

den Gold-Kontakt angelegte Spannung kann einen Einfluss haben, da in [133] gezeigt wurde, dass eine Ladungsinjektion durch Anlegen einer äußeren Spannung möglich ist. Wie im Kelvin-Bild zu sehen, ist ein dunkler Ring um die Mulde zu erkennen, auf der der CPD-Wert verringert ist. Innerhalb der Mulde ist eine im Vergleich zu dem Ring eine kleine Verringerung des CPD-Wertes um etwa $52 \text{ mV} \pm 19 \text{ mV}$ relativ zu MoS₂ auf dem unbehandelten Substrat zu beobachten. Dies ist durch die erhöhte Rauigkeit zu erklären, aber auch durch die vorhandene Verbiegung, da die Oberflächenmulde selbst unter Vernachlässigung der Rauigkeit nicht eben ist. Der deutlich zu erkennende dunkle Ring im Kelvin-Bild (Verringerung der CPD um ca. 125 mV) am Rand der Mulde kann durch die besonders starke mechanische Verbiegung der Monolage erklärt werden. Die Verbiegung (bzw. im Englischen "strain") wird in [138] als $\epsilon = \tau/R$ definiert. Dabei ist 2τ die Dicke des durchgebogenen Substrates und R der Radius der Verbiegung. Nach Herstellerangaben (Graphene Supermarket, Calverton, NY) haben die Wafer eine Dicke von $525 \mu\text{m}$. Der kleinste Radius beträgt in unserem Fall etwa 178 nm, was durch die allgemein gültigen Zusammenhang $|\frac{(1+f'(x_0))}{f''(x_0)}|$ gegeben ist. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass in dieser Messung die Verformung nicht einachsige, sondern eher kugelförmig ist, was also dem Äquivalent einer Halbkugel eines C60 Moleküls entspricht. Zudem ist nicht das Substrat verbogen worden, sondern die Monolage eher umgeformt worden. Daher muss als Dicke der verbogenen Fläche das MoS₂ selbst benutzt werden, das heißt 0,65 nm. Damit beträgt der höchste hier vorliegende "strain"-Wert für formal einachsige Verformung etwa 0,36 %. Nach [138] entspricht dies einer Verringerung der Bandlücke um 16 mV. Nach [139] ist im Fall von isotroper Belastung ein deutlich stärkerer Effekt zu erwarten. Der Einfluss von mechanischem Stress auf eine Monolage MoS₂ wurde be-

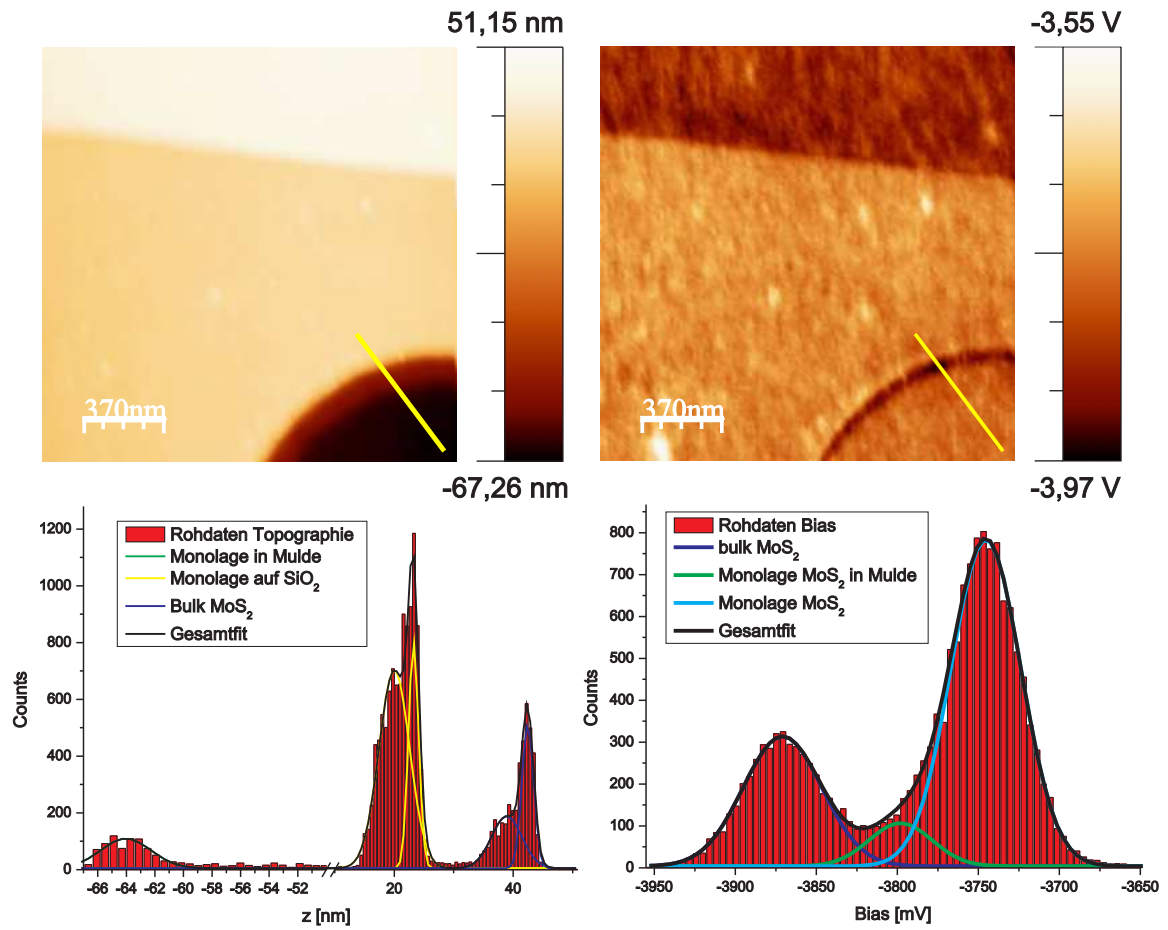


Abbildung 4.17: Links ist jeweils das Topographiebild und das zugehörige Histogramm abgebildet. Die gelbe Linie ist eine Cross-section die in Abb. 4.18 dargestellt ist. Rechts ist das zeitgleich aufgenommene CPD-Bild und darunter das Histogramm zu sehen. Die gelbe Linie ist eine Cross-section die in Abb. 4.18 dargestellt ist. Dabei wird deutlich, dass der CPD-Wert über stark verbogenen Teil des MoS_2 um ca. 52,6 mV verringert ist. Die Messung wurde mit einer Frequenzverschiebung von $\text{df} = -7$ Hz und einer Amplitude von 22,5 nm aufgenommen. Die Wechselspannungsamplitude betrug 1 V bei 1 kHz Frequenz.

reits in der Literatur untersucht [138, 140]. Dort wurde eine Mono- als auch eine Bilage MoS_2 , das auf einem SU-8 Fotolack exfoliiert wurde, unter dem Einfluss einachsiger Belastung mittels Ramanspektroskopie und Photolumineszenz analysiert. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Bandlücke linear mit der ausgeübten Belastung verkleinert. Genauer wurde ein Wert für die Proportionalitätskonstante von ~ 45 meV/% (Energie/Verspannung) für Monolagen bzw. ~ 120 meV/% für Bilagen gemessen. Ebenso ist durch Reduktion der Intensität des Photolumineszenzsignals ein Übergang von direkter zu indirekter optischer Bandlücke beobachtet worden. Die fundamentale Bandlücke bleibt jedoch für einen "strain"-Wert bis 2,2 % direkt.

Kelvin-Probe-Messungen an Luft an MoS_2 auf SiO_2 haben ergeben, dass das Kontaktpotential an Faltungen bei 3-lagigem MoS_2 kleiner wird [133]. Durch Betrachtung der Cross-Section sowohl der Topographie als auch des CPD-Signals wird deutlich, dass gerade bei hoher Verbiegung eine Verringerung des Kontaktpotentialunterschieds-

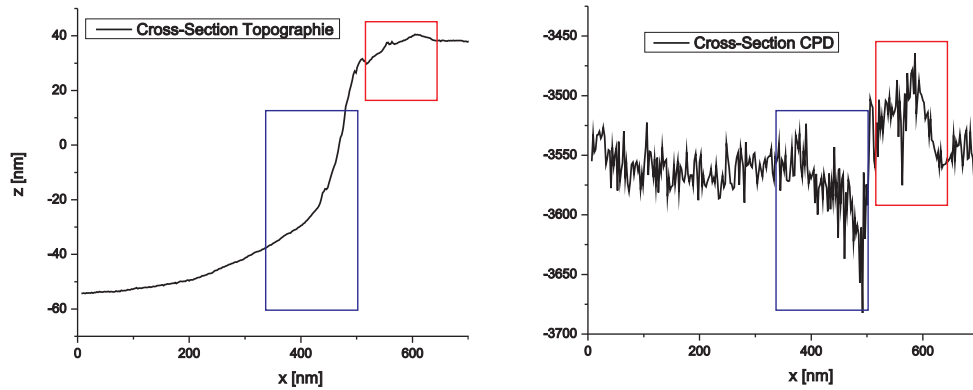


Abbildung 4.18: Cross-Section der Topographie (links) und dem zugehörigen Kelvin-Signals (rechts). Es sind jeweils Bereiche mit einem hohen strain-Wert im Topographiesignal und dem zugehörigen CPD-Signal markiert. Dabei wurden zwei Fälle unterschieden, die sich im Vorzeichen der zweiten Ableitung des Signals unterscheiden (das blaue Rechteck markiert positive und das rote Rechteck negative Werte). Man erkennt, dass je nach Vorzeichen der zweiten Ableitung der CPD-Wert erhöht oder verringert wird. Die maximale Abweichung zum glatten Teil der Probenoberfläche beträgt ca. 125 mV.

zu beobachten ist (siehe Abbildung 4.18), was mit den zuvor beobachteten Ergebnissen übereinstimmt.

Insgesamt konnte hier gezeigt werden, dass eine Beeinflussung der Bandstruktur durch die Wahl einer Substratmorphologie auf Nanometerskala beeinflusst werden kann und sich in einer Reduktion des gemessenen CPD-Wertes widerspiegelt.

Kapitel 5

Ergebnisse Wirbelstrommikroskopie

5.1 Charakterisierung der Minispule

In diesem Kapitel sollen nun die Ergebnisse zur Wirbelstrommikroskopie mittels Minispule vorgestellt werden. Dabei muss zunächst die Charakterisierung der Minispule erfolgen um über die angelegten Spannungen in Kombination mit dem Skineneffekt eine Aussage über die Magnetfelder bzw. Stromstärken in der Spule zu machen.

Vor dem Einschleusen des Probenhalters und der Durchführung der Messungen, wurde daher die Minispule auf ihre Eigenschaften getestet. Dazu wurde zum einen die Kennlinie U/I aufgenommen um eine Relation zwischen der angelegten Spannungsamplitude und dem Strom herzustellen.

Zudem wurde für jeden Stromwert das Magnetfeld mittels einer Hallsonde in einem Abstand von etwa 2 mm gemessen. Aufgrund der Abmessung und den geometrischen Gegebenheiten des Probenhalters, konnte die Messung nicht bei dem Abstand zu später vermessenen Proben durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.1 zu sehen.

Die Messung konnte aufgrund der langsamen Detektionsfrequenz der Hallsonde nur für Gleichspannungen durchgeführt werden. Dennoch kann von diesen Werten ausgehend das effektiv vorhandene Magnetfeld unter Berücksichtigung der durch den Skineneffekt hervorgerufenen Reduktion der Stromdichte abgeschätzt werden. Für alle Messungen an den Probensystemem wurden PPP-MFMR Cantilever von Nanosensors (Resonanzfrequenz: 65-70 kHz) verwendet.

5.2 Ag/SiO₂

Als erstes wurde ein Silberstreifen auf einem SiO₂-Substrat untersucht, da Silber die höchste Leitfähigkeit unter den Metallen besitzt. Das Substrat wurde dabei außer einer Reinigung im Ultraschallbad in Isopropanol nicht weiter behandelt. Das Silber wurde

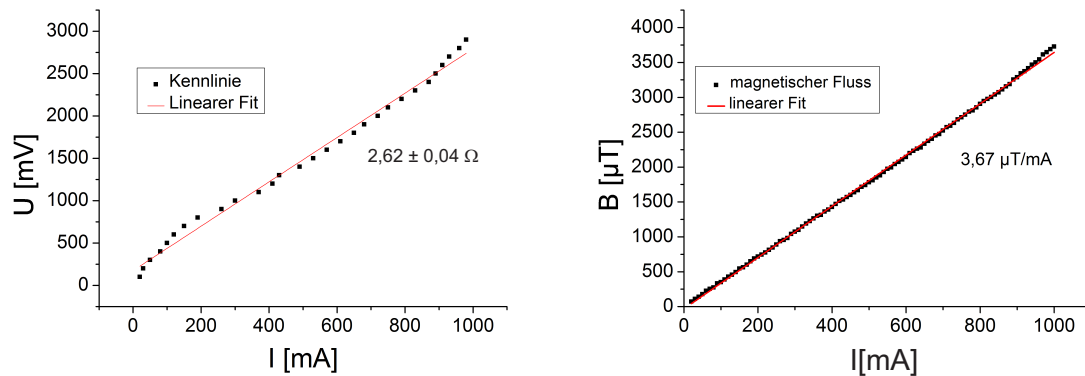


Abbildung 5.1: Links: Kennlinie der Minispule. Es wurde ein Ohmscher Widerstand von $2,62 \pm 0,04 \Omega$ gemessen. **Rechts:** Magnetfeldmessung in Abhängigkeit der Stromstärke. Dabei wurde ein Wert von $3,67 \mu T/mA$ ermittelt.

durch eine Maske mittels Elektronenstrahlheizung bei Raumtemperatur aufgedampft. Der Silberstreifen war dabei etwa 2 mm breit. Da der Silberfilm ca. 100 nm dick war, konnte kein Topographiebild von dem Übergang gemacht werden, da der Scanner nur einen maximalen z -Hub von 182 nm hat und zusätzlich noch Slope, also eine Verkipfung der Scanebene zur Oberflächenebene der Probe, auftritt, der den während der Messung effektiv nutzbaren z -Bereich nochmals reduziert. Stattdessen wurde Punktspektroskopie über jeweils Silber und SiO_2 gemacht. Die Gebiete konnten aufgrund der höheren Reflexionseigenschaften von Silber auch per optischer Kamera gut unterschieden werden.

Die Spule wurde während des Experimentes mit 2 V Wechselspannung betrieben. Die Wechselspannungsfrequenz betrug dabei 473,5 kHz, was der 1. Harmonischen des verwendeten MFM-Cantilevers entspricht. Bei der Berechnung der effektive Stromstärke ist der Skineffekt zu berücksichtigen. Dieser besteht darin, dass in Leitern die Stromdichte bei hochfrequenten Wechselströmen im Inneren exponentiell abnimmt. In dem hier vorliegenden Fall ist die Skintiefe für einen Kupferleiter zu verwenden. Als Näherung für den effektiven Widerstand bei Wechselspannung in der Minispule wurde folgenden Näherung verwendet [141]:

$$\frac{R}{R_{DC}} = \begin{cases} 1 + \frac{1}{3}x^4, & \text{falls } x < 1 \\ 1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{64x}, & \text{falls } x > 1 \end{cases} \quad (5.1)$$

x ist hier gegeben durch $x = \frac{R_L}{2\delta}$. R_L ist der Radius des verwendeten Kupferdrahtes (in diesem Fall ist $R_L = 0,09$ mm) und δ die frequenzabhängige Skintiefe. Diese ist als diejenige Tiefe definiert, ab der die Strom auf e^{-1} seines ursprünglichen Wertes abgefallen ist:

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega \kappa \mu}} \quad (5.2)$$

ω ist die Wechselspannungsfrequenz, κ die Leitfähigkeit und μ die Permeabilität des Leiters. Für Kupfer sind diese gegeben durch $\kappa_{Kupfer} = 5,76 \cdot 10^7$ S/m und $\mu_r = 1$ bzw. $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{Vs}{Am}$.

Damit findet man, dass der effektive Widerstand der Minispule bei der verwendeten Wechselspannungsfrequenz 166Ω und somit die Stromstärke etwa 12 mA beträgt, was einem Magnetfeld von $44 \mu T$ entspricht.

In Abbildung 5.2 ist eine aus 15 Einzelmessungen gemittelte Spektroskopiekurve für die Abhängigkeit der Eddy-Amplitude bzw. der Frequenzverschiebung von der Biasspannung dargestellt. Der kleinste Wert für die Eddy-Amplitude auf einer mit Silber bedeck-

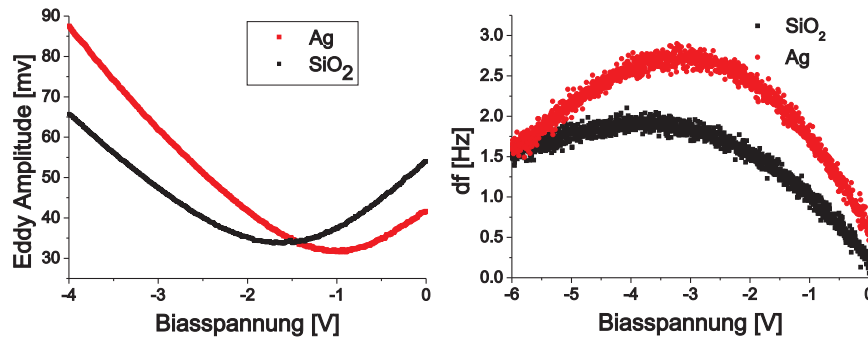


Abbildung 5.2: Links: Eddy Amplitude in Abhängigkeit der Biasspannung zwischen Spitze und Probe. Rechts: Parallel aufgenommenes df-Signal. Auf SiO₂ liegt der Minimalwert der Eddy-Amplitude bei 25,2 nm und für Ag bei 23,67 nm. Die Spektroskopie wurde bei einem df-Wert von -4,5 Hz und einer Amplitude von 37,5 nm aufgenommen.

ten Stelle war dabei immer kleiner als auf SiO₂. Dies entspricht auch den Erwartungen, da die Wirbelströme das anregende Magnetfeld schwächen. Allerdings würde bei einer im UHV üblichen FM-AFM Messung eine Kontrastinversion auftreten, da in den Maximalstellen im df/V-Spektrum (siehe Abbildung 5.2 rechts.) die Eddy-Amplitude einen höheren Wert auf Ag im Vergleich zu SiO₂ aufweist. Die Kontrastinversion ist vor allem darin begründet, dass die Frequenzverschiebung proportional zum Kraftgradienten verläuft und die Eddy-Amplitude direkt proportional zur Kraft ist, also eine quadratische einer linearen Abhängigkeit gegenüber steht.

Allerdings sind dabei noch zusätzlich auftretende Offsets zu beobachten. Eine Veranschaulichung ist in Abbildung 5.3 gegeben. Der Grund, weshalb das Maximum in der df/V-Kurve und die Minima der Eddy-Amplituden/V-Kurve horizontal zueinander verschoben sind, ist folgendermaßen zu erklären: Normalerweise würde man in der Theorie eine perfekt V-förmige, spitz beim CPD-Wert zulaufende Kurve erwarten, da die gleichbleibend angeregte Amplitude linear von den elektrostatischen Kräften abhängt. Der entscheidende Unterschied zur Theorie ist, dass in der Praxis die Amplitude

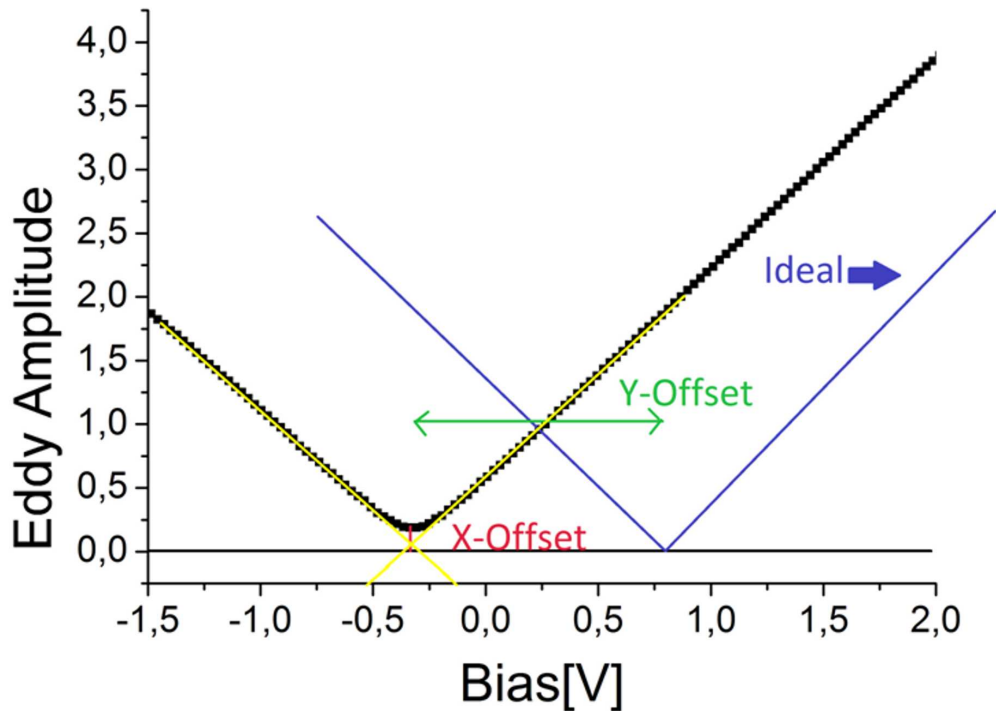


Abbildung 5.3: Offsets der Form und Position einer Eddy-Amplituden-Kurve durch Fehlereinflüsse der Lock-In-Detektion.

mittels eines Lock-in-Amplifiers gemessen wird. Die Amplitude wird hierbei aus den realen und imaginären Projektionen X und Y berechnet. Eines der beiden Signale wird dabei intern als Fehlersignal für die KPFM-Messung genutzt und ist daher nicht über Ausgänge beobachtbar. Der allgemeinste Ausdruck für die Eddy-Amplitude als Funktion der realen bzw. imaginären Projektionen, der zudem alle Fehlerquellen, die auftreten können berücksichtigt, ist folgendermaßen darstellbar:

$$M_{eddy} = \sqrt{(X + X_{offs})^2 + \langle(\Delta X)^2\rangle + (Y + Y_{offs})^2 + \langle(\Delta Y)^2\rangle + M_{eddy_{offs}}^2 + RMS_{offs}^2} \quad (5.3)$$

Für den Fall, dass die anregende Kraft (beim AM-KPFM ist dies die Biaswechselspannung) bei der Resonanzfrequenz liegt und der Phasenunterschied 0 ist, gilt: $X = 0$ und $Y = C_1 \times (V_{dc} - V_{CPD}) \times V_{ac}$. Die Offsets X_{offs} und Y_{offs} können durch kapazitiven Crosstalk zustande kommen oder durch falsche Offsets der Projektionsausgänge des Lock-In Verstärkers die folgende Form haben: $X_{offs} + iY_{offs} = C_t \times V_{ac} + C_2$. Zusätzlich zu diesen statischen Fehlertermen gibt es es noch ΔX und ΔY , die weißes Rauschen sind. Diese Fehlerterme sind nicht mit den anderen Termen korreliert und gehen quadratisch ein. Dabei sind $\langle(\Delta X)^2\rangle$ und $\langle(\Delta Y)^2\rangle$ proportional zur Bandbreite

des am Projektionsausgangs befindlichen Tiefpassfilters.

Die Offset-Terme X_{offs} und Y_{offs} wechselwirken mit X und Y entweder konstruktiv oder destruktiv. Wenn man annimmt, dass die Cantileverdeflektion genau parallel zu Y läuft, gilt somit $X = 0$ und der Offset Y_{offs} wird zu Y addiert. Dies führt dazu, da Y als Fehlersignal genutzt wird, dass die anzulegende Biasspannung V_{dc} entsprechend geändert wird. Dies führt zu der horizontalen Verschiebung des V-förmigen Spektrums in Abb. 5.3. Alle anderen Terme innerhalb der Wurzel in Ausdruck 5.3 führen zu einer Abrundung des Apex. Die Tangenten überschneiden sich allerdings trotzdem in erster Näherung im Minimalpunkt der Spektroskopiekurve (in Abbildung 5.3 durch die gelben Linien angedeutet). Nur RMS_{offs} , dass durch die Mittelung des Signals am Ausgang zustande kommt, verschiebt das V effektiv in vertikaler Richtung. Dies wird durch eine Reihenentwicklung von 5.3 deutlich:

$$M_{eddy} - RMS_{offs} = |Y + Y_{offs}| \sqrt{1 + \frac{X_{offs}^2 + \langle(\Delta X)^2\rangle + \langle(\Delta Y)^2\rangle + M_{eddy_{offs}}^2}{(Y + Y_{offs})^2}} \quad (5.4)$$

Insgesamt betrachtet kann man sagen, dass aufgrund des Einflusses sowohl der elektrostatischen Kraft und deren Abhängigkeit von der Kapazität des Systems, nur eine Auswertung mittels Spektroskopie möglich ist.

5.3 G/SiC

Das zweite Probensystem das untersucht wurde, ist Graphen/SiC. Dieses System lässt wegen des ebenfalls großen Unterschiedes in der Leitfähigkeit und der Besonderheit, dass es sich hier um ein 2-dimensionales leitfähiges System handelt, einen hohen Kontrastes erwarten. Dieses bietet den Vorteil, dass die Oberfläche sehr glatt ist und somit Topographie-induzierte Einflüsse auf das Wirbelstromsignal minimal sind. Graphen wurde bereits an Luft und im UHV ohne die Verwendung einer Minispule von Tino Roll bzw. mir im Rahmen meiner Diplomarbeit untersucht. Dabei stellte sich auf SiO_2 und auf SrTiO_3 an Luft heraus, dass eine Abhängigkeit des Phasen- bzw. Dissipationskontrastes von der Schichtdicke im Liftmode besteht. Für beide Substrate steigt die Dissipation mit der Schichtdicke bis ca. 5 Lagen für SiO_2 , bzw. 9 Lagen für SrTiO_3 an und fällt danach wieder ab. Dieses Ergebnis ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Durch die in Kapitel 4.1 gezeigten Ergebnisse der Kelvin-Probe-Messung kann der Anstieg bis zu 5 Monolagen erklärt werden, da bei den Experimenten an Luft keine Kompensierung der elektrostatischen Kräfte vorgenommen wurde und das Experiment bei 0 V Biasspannung durchgeführt wurde. Der abfallende Teil lässt sich durch die zunehmende Kapazität des Systems erklären. Dennoch ist prinzipiell eine stärkere Dämpfung mit steigender Lagenzahl zu erwarten, da die Mobilität der Ladungsträger zunimmt. Dies wird durch die geringere Wechselwirkung mit dem Substrat erklärt. Dies ist bereits für

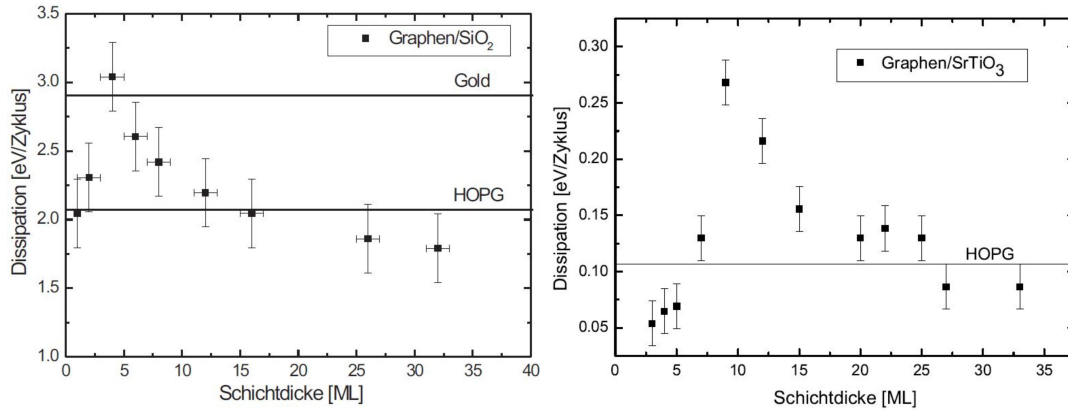


Abbildung 5.4: Links: Schichtdickenabhängigkeit des Dissipationsignals für Graphen/SiO₂, gemessen an Luft und Berechnung der Dissipation aus der Phasenverschiebung [3]. **Rechts:** Ergebnis für Graphen/SrTiO₃ [3].

gewachsenes Graphen auf SiC festgestellt worden [142].

Durch die im Rahmen meiner Diplomarbeit durchgeführten Messungen konnte bestätigt werden, dass die an Luft gemessenen Kräfte nicht dissipativ sind, zumindest mit der üblichen Frequenz der verwendeten MFM-Cantilever von ca. 64 KHz. Daher soll nun untersucht werden, ob ein messbarer Wirbelstrom mit Hilfe der Minispule und höheren Frequenzen detektiert werden kann. Abbildung 5.5 zeigt eine solche typische Messung: Die Spule wurde hier mit 2 V Wechselspannungsamplitude betrieben. Wie zunächst

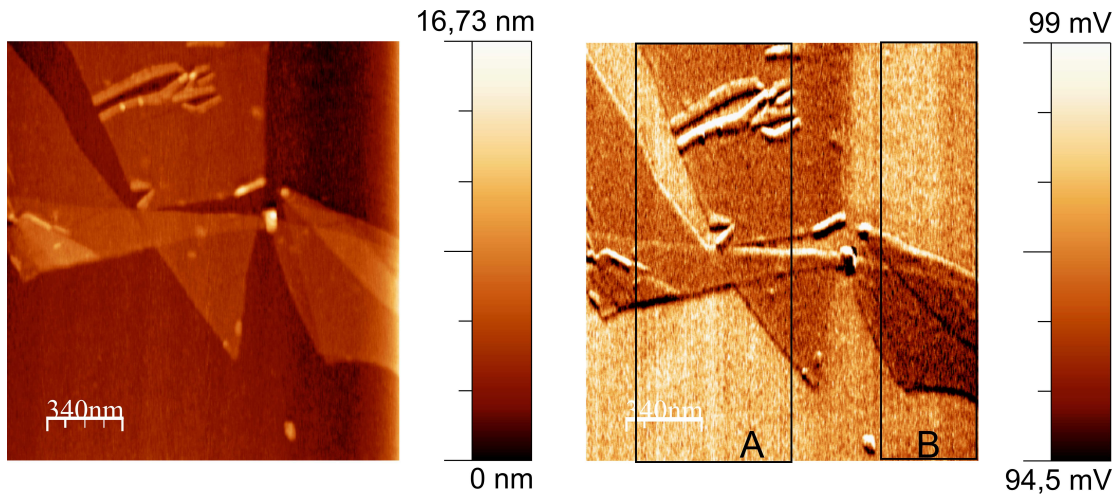


Abbildung 5.5: Links: Topographie der bestrahlten G/SiC-Oberfläche bei $df = -4,5$ Hz und einer Amplitude von 37,5 nm. Die Monolage ist an der deutlich zu sehenden Faltung zu erkennen. **Rechts:** Parallel aufgenommene Eddy-Amplitude. Man erkennt eine höhere Dämpfung über dem mit B gekennzeichneten Bereich, in der auch mehrlagiges Graphen vorliegt.

zu erwarten, ist tatsächlich eine Reduktion der Eddy-Amplitude über dem leitfähigen Graphen zu beobachten. Jedoch ist keine klare Abhängigkeit von der Schichtdicke zu beobachten. Man sieht eine scheinbar höhere Dämpfung der Eddy-Amplitude über mehrlagigen Bereichen, wie sie in Region B in Abbildung 5.5 vorkommen. Um dies genauer zu untersuchen, wurde ein Histogramm über dem Bereich A, in der 1 bis ma-

ximal 3 Lagen Graphen zu finden sind, als auch dem Bereich B gemacht. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.6 zu sehen. Es zeigt sich tatsächlich eine stärkere Dämpfung über

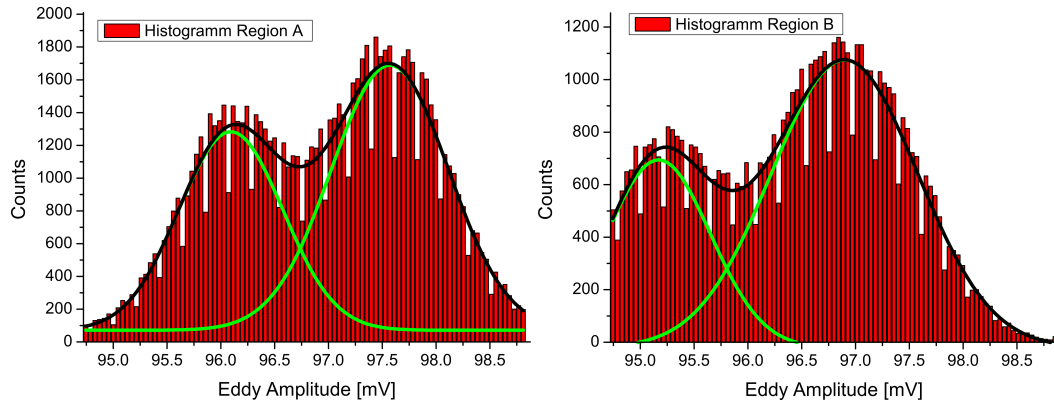


Abbildung 5.6: Links: Histogramm über dem mit A in Abbildung 5.5 gekennzeichneten Bereich. Für SiC wurde ein Wert von $97,6 \pm 0,5$ mV und für 1- bis 3- lagiges Graphen ein Wert von $96,1 \pm 0,5$ mV gemessen. **Rechts:** Histogramm über dem mit B in Abbildung 5.5 gekennzeichneten Bereich. Hier beträgt der Wert für SiC $96,9 \pm 0,7$ mV und für mehrlagiges Graphen $95,2 \pm 0,5$ mV.

mehrlagigem Graphen im Vergleich zu 1 bis 3-lagigem Graphen. Dabei wird immer der Differenzwert der Eddy-Amplituden relativ zu SiC genutzt. Dabei liegt eine Differenz von 1,7 mV, bzw. 1,28 nm, für mehrlagiges Graphen und 1,5 mV, bzw. 1,13 nm, für 1- bis 3-lagiges Graphen vor. Allerdings liegt der Unterschied mit 0,2 mV innerhalb des Fehlerbalkens und fällt im Bild außerdem noch mit einem möglichen Spitzenwechsel zusammen.

Das zugehörige Kelvin-Probe-Bild zeigte zudem ebenfalls eine ähnliche Struktur. Um ein etwaigen Crosstalk zwischen den beiden Signalen auszuschließen, wurde zur Überprüfung des Kontrastmechanismus in Anlehnung an die zuvor gemachten Erfahrungen beim Ag/SiO₂-System eine spektroskopische Messung sowohl des df-Signals als auch der Eddy-Amplitude in Abhängigkeit der angelegten Biasspannung zwischen Spitze und Probe jeweils auf Graphit und auf SiC durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb.5.7 zu sehen: An dieser Messung kann der zugrundeliegende Kontrastmechanismus verdeutlicht werden. Bei einer frequenzmodulierten Kelvin-probe-Messung erscheint es so, dass die Eddy-Amplitude über den leitfähigeren Graphen/Graphit-Bereichen wie erwartet reduziert wird. Bei einer Amplituden-modulierten Kelvin-Probe-Messung bleibt dieses Verhältnis qualitativ zwar erhalten, jedoch ist die tatsächliche Amplitudendämpfung doch deutlich kleiner. Die Dämpfung der Eddy-Amplitude ist mit 0,3 nm allerdings auch deutlich kleiner als auf dem System Ag/SiO₂. Daher ist hier bereits zu bemerken, dass die elektrostatischen Kräfte bei diesem Experiment einen nicht zu vernachlässigen bzw. sogar dominanten Anteil an der Kontrastbildung hat. Zudem muss berücksichtigt werden, dass bei eher kleinen Strukturen der langreichweitige Charakter der Kräfte eine Rolle spielt. Das heißt, dass ein deutlich größerer Bereich der Probe in dem Signal gemessen wird, als im Topographiebild zu sehen. Das konnte bei der Silberprobe durch den im Vergleich zum Spitzendurchmesser sehr großen Probenbereich vermieden werden, bei der Graphenprobe ist dies aufgrund der Verwendung von exfoliierten Flocken

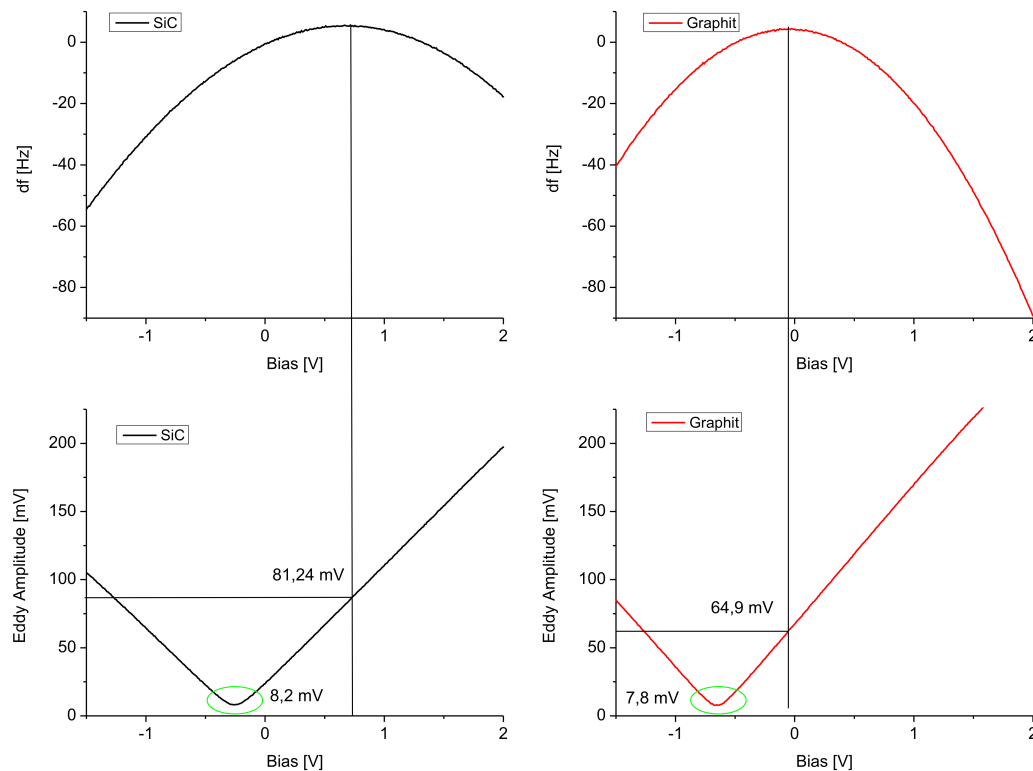


Abbildung 5.7: df - bzw. Eddy-Amplitude in Abhängigkeit der Biasspannung zwischen Spitze und Probe. Es wurde jeweils auf dem Substrat SiC und Graphit gemessen. Durch eine schwarze waagrechte Linie wird der Messpunkt während einer FM-KPFM-Messung angezeigt. Die Eddy-Amplitude beträgt hier 60,9 nm über SiC und 48,6 nm über Graphit. Dies entspricht auch qualitativ dem Bild in Abb. 5.5. Die Werte sind hier insgesamt kleiner, da hier keine Wechselspannung angelegt war und somit der damit verbundene Offset der elektrostatischen Kraft wegfällt. Im AM-Kelvin-Probe-Modus würde eine Eddy-Amplitude von 6,15 nm auf SiC bzw. 5,85 nm über Graphit gemessen.

nicht möglich.

Ebenso ist das vorhandene Volumen (also auch die Dicke des leitfähigen Mediums) zu berücksichtigen. Dies ist ebenfalls ein Grund, warum der Kontrast bei der Silberprobe größer ist als bei Graphen, trotz höherer Leitfähigkeit.

Die quantitative Auswertung ist gerade bei Graphen nicht trivial, schon aufgrund der großen Anzahl an elektronischen Anregung. Der Skineffekt sollte hier keine Rolle spielen, da es sich um ein 2-dimensionales elektronisches System handelt und die hier relevante Skintiefe um fünf Größenordnungen größer ist als die Schichtdicke.

Insgesamt bestätigt sich hier, dass insbesondere der Einfluss der elektrostatischen Kräfte so erheblich ist, dass eine verwertbare Leitfähigkeitsmessung nicht möglich ist. Dies führte in den Experimenten auch dazu, dass die minimale Eddy-Amplitude bei Wiederholungsmessungen auf SiC sogar kleiner war als über Graphit. Damit ist dieses System für die Wirbelstrommikroskopie praktisch nicht zugänglich.

5.4 ta-C

In diesem Abschnitt soll das laterale Auflösungsvermögen und der Einfluss des leitfähigen Volumens getestet werden. Dazu wurde eine bestrahlte tetraedische wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschicht als System gewählt, da diese nur einige nm kleine leitfähige Features (im folgenden "Tracks" genannt) aufweist, die sich untereinander in ihren leitfähigen Volumina unterscheiden.

Eine tetraedrische wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschicht, abgekürzt ta-C, wurde zunächst mittels Massen-separierter Ionenstrahl-Abscheidung auf eine hoch dotierten (111)-orientiertem Silizium aufgebracht. Anschließend wurde die Schicht unter senkrechtem Winkel mit Uran-Ionen und einer kinetischen Energie von 1 GeV am UNILAC bei der GSI bestrahlt. Die hier untersuchte ta-C-Schicht besteht zu über 80 Prozent aus sp^3 -hybridisierten Bindungen und gehört zu den diamantartigen Kohlenstoffen, abgekürzt DLC (**D**iamond- **L**ike **C**arbon). Dies entspricht dem maximal möglichen Anteil an sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff, was durch die Verwendung einer Ionen-Energie von 100 eV bei der Abscheidung erreicht wurde [143, 144]. DLC ist bereits seit Anfang der 70er bekannt und wurde zum ersten Mal von Aisenberg und Chabot präpariert [145]. Es ist im Allgemeinen durch eine sehr hohe Härte, niedrigen Reibungskoeffizienten und hohe Zähigkeit charakterisiert. Während der Bestrahlung bilden sich aufgrund des hohen Energieverlustes von 40 keV/nm entlang der Bestrahlungsrichtung leitfähige Kohlenstoffartige sp^2 -hybridisierte Tracks, die bis zum Substrat reichen können [144]. Dieses System ist gut geeignet, um eine erste Abschätzung des lateralen Auflösungsvermögens der Wirbelstrommikroskopie zu erhalten. Die durch die Bestrahlung erhaltenen Tracks liegen nämlich in ihrer lateralen Ausdehnung in etwa in dem Bereich von Transistoren, wie sie vor wenigen Jahren gefertigt wurden (ca. 40 nm).

Als Vorexperiment wurden Conductive AFM Messungen (kurz CAFM) durchgeführt um die Leitfähigkeit zu ermitteln. Abb. 5.8 zeigt ein typisches Ergebnis: Wie in Abbildung 5.8 zu sehen, gibt es im Allgemeinen eine Variation der Leitfähigkeit der durch den Ionenbeschuss erzeugten leitfähigen Tracks. Dabei kann im Wesentlichen zwischen zwei Arten unterschieden werden. Zum einen gibt es im Strombild dunkler erscheinende Bereiche, die sich untereinander in ihrer Leitfähigkeit unterscheiden. Diese seien hier mit ta-C Typ A bezeichnet. Zum anderen gibt es im Strombild sehr hell erscheinende Bereiche, die sich in Ihrer Leitfähigkeit nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Diese seien hier mit ta-C Typ B gekennzeichnet. Diese beiden Typen wurde durch Spektroskopie über den entsprechenden Stellen untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.9 gezeigt: Es zeigt sich ein Tunnel-Verhalten des Typs A, während der Typ B ein eher Ohmsches Verhalten zeigt.

Dies deutet daraufhin, das z.B. durch eine statistische Schwankung der Energiedeposition der eintreffenden Ionen teilweise keine durchgehenden leitfähigen Kanäle erzeugt werden. Es ist daher auch im Wirbelstrombild eine Variation zu erwarten, da das zur Verfügung stehende Volumen zur Wirbelstromerzeugung von Track zu Track unterschiedlich sein kann. Genauso sollten gleich groß bleibende Kontraste zu erkennen sein,

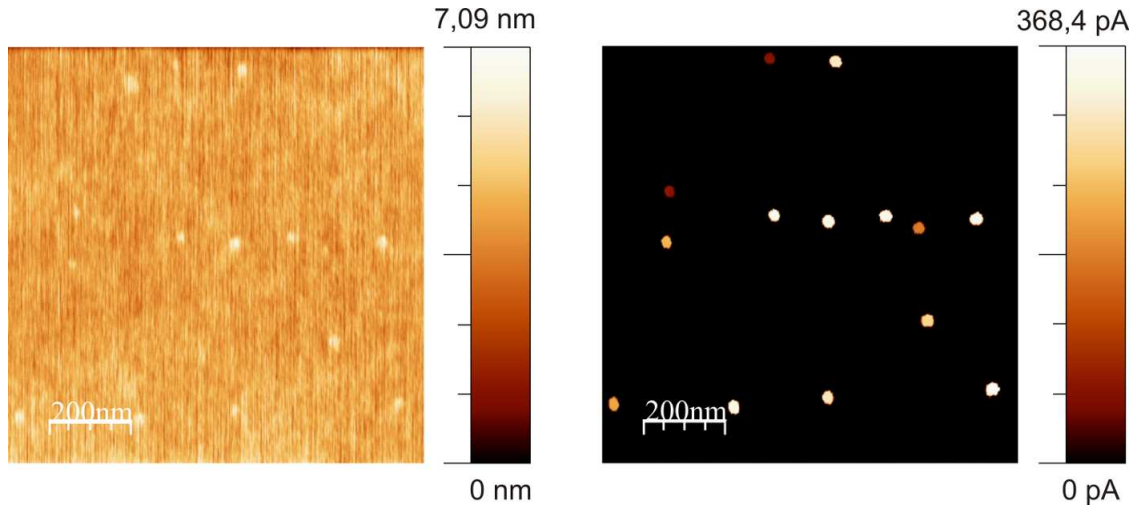


Abbildung 5.8: CAFM Messung an ta-C Probe bei einem Kraft Setpoint von 0,15 mV und einer angelegten Biasspannung von 0,52 V. **Links:** Topographie. Die Tracks zeigen einen Durchmesser von etwa 40 nm. **Rechts:** Strom zwischen Spitze und Probe. Man erkennt sowohl etwa gleich helle als auch dunklere Stellen mit einer gewissen Varianz in der Leitfähigkeit.

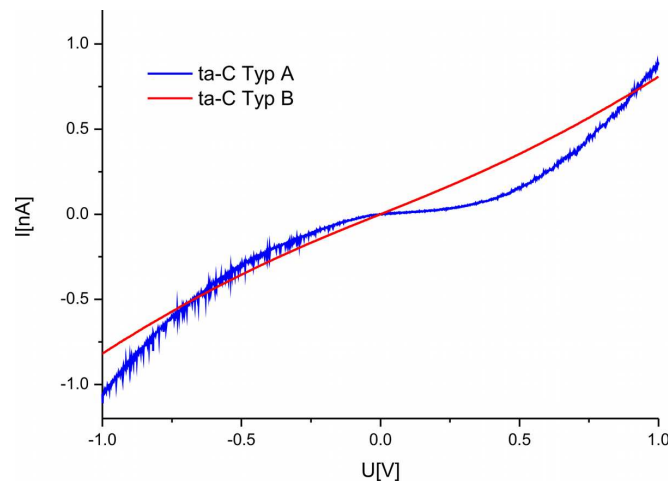


Abbildung 5.9: Spektroskopie Strom/Bias für ohmsche und tunnelartige Kontaktstellen.

die den ohmschen Tracks entsprechen.

In Abbildung 5.10 ist das Ergebnis der Eddy-Amplituden-Messung bei einer konstanten Biasspannung von -0,52 V zu sehen. Diese entspricht der minimalen elektrostatischen Kraft zwischen Spitze und Probe, was durch eine übliche df/V - Spektroskopie festgestellt wurde. Die Minispule wurde dabei mit 2 V Spannungsamplitude auf der ersten harmonischen Resonanzfrequenz betrieben. Eine Kelvin-Probe-Kompensierung wurde nicht durchgeführt, da der Kontrast zwischen Tracks und Substrat kaum messbar war. Insgesamt ist die Kapazität gerade auf dem nicht modifizierten Material relativ klein (und damit auch $\frac{\partial C}{\partial z}$) und daher keine ausreichende Sensitivität für eine Kelvin-messung vorhanden. Daher sind alle Messungen bei manuelle festgelegter Biasspannung durchgeführt worden. Wie in Abbildung 5.10 zu sehen, ist auch ein Unterschied in der Eddy-Amplitude zwischen den verschiedenen Tracks zu beobachten, ähnlich wie dies bereits

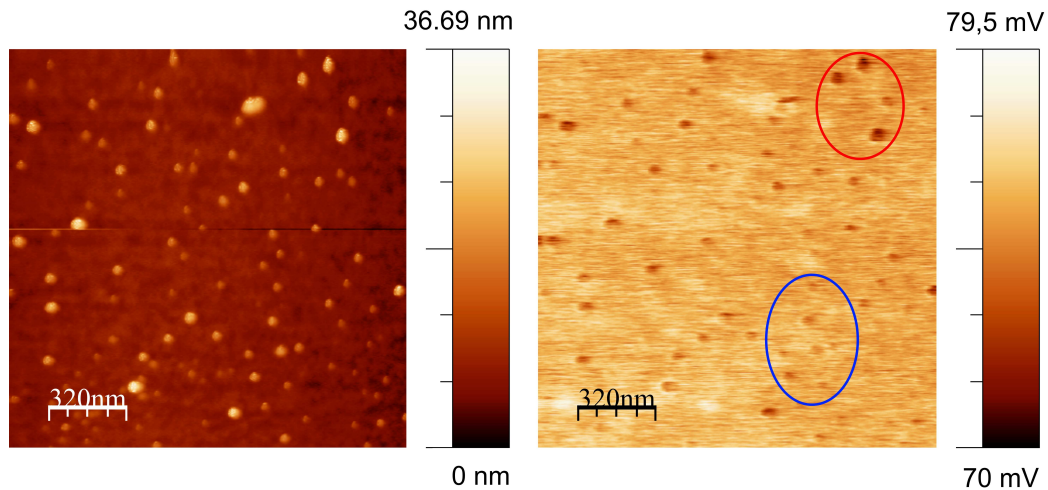


Abbildung 5.10: Links: Topographie bei $df = -4,5$ Hz und einer Amplitude von 0,25 V. Rechts: Gleichzeitig aufgenommene Eddy-Amplitude. In rot sind die bis zum Substrat reichenden Tracks markiert. Diese zeigen eine im Vergleich zu den in blau gekennzeichneten Tracks einen stärkeren Eddy-Amplituden-Kontrast.

in der Leitfähigkeitsmessung beobachtet wurde. Dies ist aufgrund der verschiedenen Volumina der leitfähigen Bereiche auch zu erwarten gewesen.

Nachfolgend wurde aufgrund der Ergebnisse auf G/SiC mehrere Messungen in Abhängigkeit der Biasspannung durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.11 gezeigt. Wie

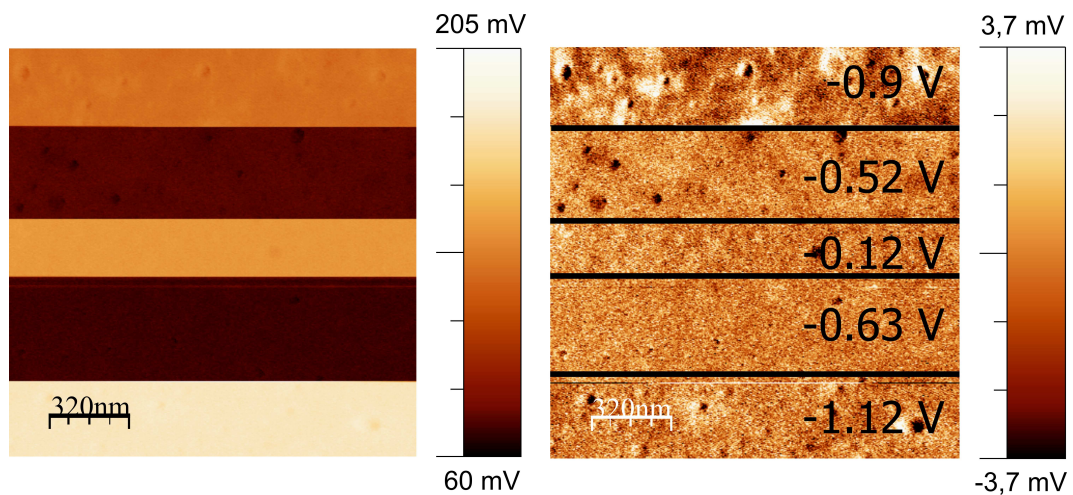


Abbildung 5.11: Links: Unbearbeitete Rohdaten für die Eddy-Amplitude bei Variation der Biasspannung zwischen Spitze und Probe. Rechts: Kontrast nach Bearbeitung mit WsXM. Eine Abhängigkeit des Kontrastes zwischen den leitfähigen Tracks und dem isolierenden Substrats ist deutlich zu erkennen. Eine Kontrastumkehr ist jedoch nicht festgestellt worden.

in 5.11 zu sehen, ist grundlegend eine sehr starke Abhängigkeit der Eddy-Amplitude

von der Biasspannung zwischen Spitze und Probe festzustellen. Hier wird wieder der hohe Einfluss der elektrostatischen Kräfte deutlich. Nachdem der Unterschied mittels WsXM durch einen linearen Offset ausgeglichen wurde, lässt sich der Kontrast zwischen Tracks und unbestrahlten Bereichen besser beurteilen. Hier stellt sich heraus, dass keine Kontrastumkehr zu beobachten ist. Damit ist ein Kontrast nur aufgrund elektrostatischer Kräfte ausgeschlossen. Es zeigt sich jedoch, dass die Abbildung der Eddy-Amplitude über den Tracks durch eine von der Scanrichtung abhängige Überhöhung des Signals eingeschränkt ist, wie sie von einer zu langsamen Regelung bei einem üblichen Topographiebild bekannt ist. Und zwar ist das Signal überhöht, wenn die Spitze den Trackbereich zum Substrat hin überquert. Dies ist auf einen Unterschied in der Kapazität zurückzuführen, der sich in einem Kraftunterschied zwischen dem Substrat und den bestrahlten Gebieten äußert. Dennoch bleibt der qualitative Kontrast erhalten. Damit ist das Prinzip und das Auflösungsvermögen der Minispule-gestützten Wirbelstrommikroskopie im Nanometerbereich bis zu 40 nm bei diesem System den Erwartungen entsprechend gezeigt.

5.5 Au-Pattern

In diesem letzten Abschnitt soll ein Beispiel für die Methode der gekoppelten Anregung des Cantilevers an einem bereits in früheren Arbeiten untersuchten Systems gezeigt werden.

Ein System, das bereits an Luft untersucht wurde, ist eine Gold-Pattern Probe, bei der Gold auf ein SiO_2 aufgedampft wurde. In dieser Arbeit wurden kommerziell erhältliche Proben von der Kentax GmbH (Website: www.kentax.de) verwendet. Dabei wurden im ersten Schritt kleine Latex-Kügelchen auf das Substrat aufgebracht, was zu einer Patternstruktur führt, deren typische laterale Abstände bei etwa 230 nm liegt. Das Gold wurde danach auf die so entstandene Maske aufgedampft (nach Herstellerangaben 30 nm Dicke) und die Latexkugeln durch Eintauchen in reines Wasser entfernt.

Im Zuge der Dissertation von Tino Roll wurden bereits Messungen an diesem System an Luft durchgeführt. Bei diesen Messungen betrugen die lateralen Abstände ebenfalls ca. 230 nm, allerdings betrug die Dicke des Goldes nur 2 nm. Dabei wurde entsprechend die Topographie im Tapping-Modus und die Phasenverschiebung im Liftmode gemessen. Dabei wurde selbst bei einer Lifthöhe von 40 oder sogar 100 nm ein Phasenkontrast beobachtet [146]. In der Dissertation von Tino Roll wurde bereits darauf hingewiesen, dass auch andere Einflüsse wie Diamagnetismus oder elektrostatische Kräfte eine Rolle spielen können und nur im UHV eine Trennung zwischen dissipativen und nicht-dissipativen Kräften möglich ist. Dies soll in dieser Arbeit überprüft werden.

Bei diesem Probensystem wurde die Anregung der Minispule mit der Eigenfrequenz durchgeführt und die Dissipation beobachtet. Aufgrund dessen, dass im Kelvin-Bild keine klaren Kontraste zu sehen sind, wurde bei dieser Messung auf eine Kelvin-Probe-Messung verzichtet und eine feste Biasspannung von -0,6 V eingestellt. Vermutlich ist

das SiO_2 für die insgesamt schlechte Kapazität bzw. auftretende Aufladung verantwortlich. Dies ist auch bei exfoliiertem Graphen auf SiO_2 im UHV deutlich zu beobachten. Auch aufgrund dessen, dass der Einfluss von äußerer Spannung zwischen Spitze und Probe eine große Auswirkung auf den Kontrast haben kann, wurde daher ein konstanter Biaswert genutzt. Die Abbildung 5.12 zeigt nun ein den Erwartungen entsprechendes (aber nicht typisches Ergebnis) für die Gold-Pattern-Probe. An dieser Stelle muss

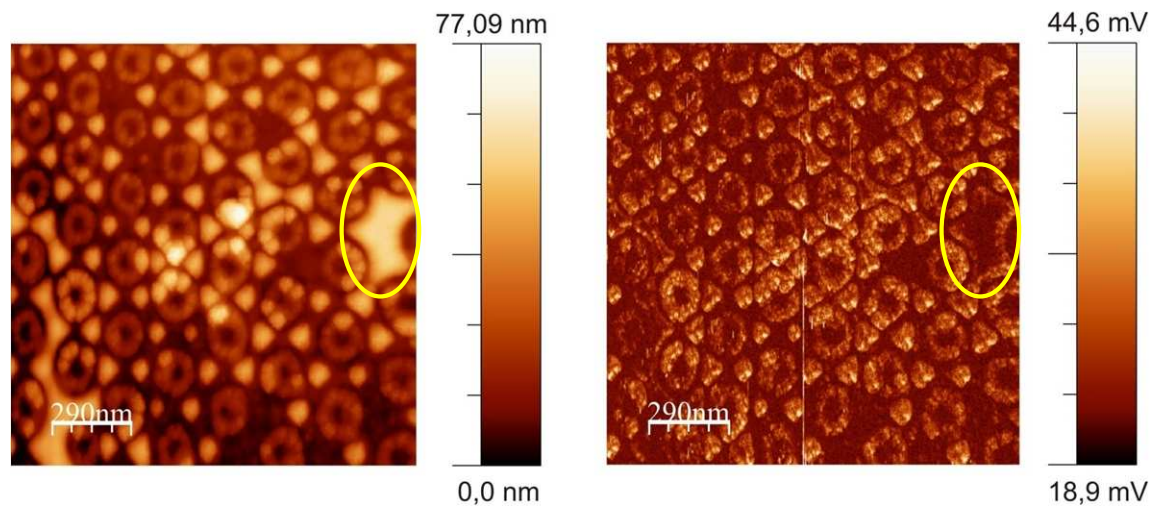


Abbildung 5.12: Links: Topographie bei $df = -5,4$ Hz und einer Amplitude von 20 mV. Rechts: Anregungsamplitude bzw. Dissipationsignal. Die Spule wurde dabei wieder mit 2 V und mit der über die PLL gekoppelte Resonanzfrequenz des Cantilevers betrieben. Die gelbe Markierung zeigt ein Goldplateau, über dem das Dissipationssignal keinen erhöhten Wert annimmt.

darauf hingewiesen werden, dass die verwendete Phasenverschiebung zwischen der Minispulenanzregung und der parallel laufenden Anregung durch den Ditherpiezo einen erheblichen Einfluss auf die Kontraststärke gezeigt hat. Dies ist auch verständlich, da man ja auch bei der üblichen Anregung durch den Ditherpiezo eine Phasenverschiebung zwischen den detektierten PSD-Signal und der Anregungsschwingung berücksichtigen muss. Bei der obigen Messung wurde entsprechend die Phase der Minispulenwechselspannung so angepasst, dass das Dissipationssignal (bzw. die Anregungspiezoamplitude) insgesamt minimal wurde, da dann der größte Teil der Anregung durch die Minispule geleistet wird. Damit sollte auch der höchste Wirbelstromkontrast gewährleistet sein.

Im Dissipationsbild in Abbildung 5.12 ist tatsächlich über den Goldbereichen eine Erhöhung der Dissipation festzustellen. Allerdings sieht man im rechten Bereich, dass ein größeres zusammenhängendes Goldplateau im Inneren kein erhöhtes Dissipationssignal aufweist.

Damit liegt hier die Vermutung nahe, dass dieser Effekt auf kapazitive Kopplung der Anregungs- und z- Piezos zurückzuführen ist. Genauso ist bekannt, dass Dissipation auch durch Hystereseeffekte im kurzreichweitigen Wechselwirkungsbereich auftritt [147]. Vor allem kurzzeitige Bindungen zu Oberflächenatomen spielen dabei eine große Rolle. Daher wurde eine Liftmodemessung mit einer minimalen Lifthöhe von 20 nm

durchgeführt, bei der die Topographie nicht mehr detektierbar war. Dabei verschwand jeder Dissipationskontrast. Es wurde ein gleichbleibende Anregungsamplitude von ca. 22 mV gemessen. Dies entspricht in etwa dem Grundniveau der Anregung während der Messung bei 5,4 Hz Frequenzverschiebung in Abbildung 5.12. Somit ist der beobachtete Dissipationskontrast eindeutig kurzreichweitig und damit nicht messbar durch Wirbelstrominduktion verursacht.

Der zuvor beobachtete Phasenkontrast an Luft ist daher vermutlich nur aufgrund von elektrostatischen Kräften zu beobachten. Diese wurden ebenfalls ohne Kelvin-Probe-Kompensierung bei 0 V durchgeführt. Dies könnte unter Umständen zu einer Kontrastverstärkung im Phasenbild führen.

Damit ist hier ein Beispiel gezeigt, in dem der theoretisch vorhandene Wirbelstromkontrast durch den vermutlich zu hohen Kraftoffset durch Aufladung des Substrates nicht mehr zu beobachten ist. Eine Erhitzung im UHV, die zu einer Beschleunigung der Entladung führen könnte, kann jedoch zu einer Zerstörung der Struktur führen, wie bereits in der Dissertation von Tino Roll festgestellt wurde. Daher wurde hier eine Erhitzung der Probe nicht durchgeführt.

Für die hier angewendete Messmethode muss zudem kritisch angemerkt werden, dass die Entkopplung der Topographie- und der Wirbelstrommessung nicht mehr gegeben ist. Das heißt, dass eine schlechte Regelung des df - bzw. insbesondere des Amplitudensignals, direkt im Wirbelstrombild zu sehen ist. Daher ist dieser Ansatz eher schwierig und prinzipiell nicht so empfehlenswert wie die Aufteilung in Resonanzfrequenz und Harmonischen, wie dies bei allen vorherigen Probensystemen in dieser Arbeit angewendet wurde.

5.6 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt soll nun eine Beurteilung bzw. Zusammenfassung der Möglichkeit, Leitfähigkeit von dünnen metallischen Schichten mittels der Wirbelstrommikroskopie zu messen, gegeben werden.

Das überzeugendste Ergebnis konnte auf der ta-C Probe erreicht werden, da die erwartete Dämpfung der Eddy-Amplitude zumindest qualitativ unabhängig von der Biasspannung zwischen Spitze und Probe erhalten blieb. Zudem ist auch die Erwartung aufgrund der unterschiedlichen leitfähigen Volumina als Folge der Bestrahlung durchaus erfüllt worden.

Es hat sich allgemein gezeigt, dass man qualitativ eine Reduzierung der Eddy-Amplitude über leitfähigen im Vergleich zu isolierenden Gebieten feststellen kann. Diese ist allerdings nicht immer konsistent bzw. reproduzierbar, wobei sogar Kontrastinversion beobachtet worden ist. Weiterhin muss daher beachtet werden, dass diese Messmethode nur unter Berücksichtigung der elektrostatischen Kräfte sinnvoll ist. Quantitative Auswertung eines Bildes ist in einem gleichzeitig durchgeführten und notwendigen FM-KPFM-Experiment im UHV nicht möglich, ohne die Kenntnis der spektroskopischen Abhängigkeit der Eddy-Amplitude bzw. des df -Signals von der Gleichspannung zwischen Spitze und Probe.

Die Messungen, die von Nalladega et al. durchgeführt wurden, sind daher kaum ausschließlich als Leitfähigkeitsmessung zu interpretieren. Ich habe zu diesem Thema auch Nalladega bzw. den Doktorvater Shamachary Sathish kontaktiert und meine Beobachtung geschildert. Dabei kam heraus, dass sie die Biasspannung immer bei 0 V festhielten und entsprechend keine Kompensation der elektrostatischen Kräfte vorgenommen haben. Damit ist der Kontrast auch im Liftmode hauptsächlich als Fehlersignal einer Kelvin-Probemessung bzw. als eine übliche EFM-Messung zu verstehen. Sie haben daher auch eine Kontrastbildung bei Verwendung nicht-magnetischer Spitzen beobachtet. Zudem bleibt das Problem, dass durch die Messung der Topographie im Contact-Modus eine Quantifizierung überhaupt nur dann möglich ist, wenn durch den Kontakt keine gravierenden Änderungen der Spitze auftreten, da diese EFM-Messungen maßgeblich beeinflussen können.

Doch selbst bei Non-Contact-Messungen tritt durchaus mal ein kurzzeitiger Kontakt auf, der sich bereits in einer Verschiebung des CPD-Wertes bemerkbar macht. In Anbetracht dessen, dass in dieser Arbeit nur sehr geringe Dämpfung der angeregten Eddy-Amplitude zu messen waren, kann dies bereits zu einer massiven Verfälschung des Messergebnisses führen, wie durch die Kontrastinversion bei Graphen bestätigt wurde. Betrachtet man die bisher zu diesem Thema veröffentlichten Literatur, so wird deutlich, dass in keinem Fall eine Kompensation der elektrostatischen Kräfte vorgenommen wurde. Die einzigen, die nach jetzigem Stand auch Messungen im UHV versucht haben, sind Lantz et al. [86]. Dort wurde aber nur die bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit durchgeführten Methode eingesetzt, d.h. nur die Induktion von Wirbelströmen mittels eines kommerziellen MFM-Cantilevers, allerdings mit einer modifizierten Messspitze.

Dabei wurde eine magnetischer Partikel bestehend aus FeNdBLa an die Mess-Spitze angebracht um das magnetische Moment zu erhöhen. Als Probe wurde eine lateral stufenweise ansteigend dotierte Siliziumprobe verwendet. Dabei konnten zwar Dissipationkontraste in Übereinstimmung mit den Erwartungen beobachtet werden, jedoch wurde vermutlich keine Liftmodemessungen durchgeführt, da dies nicht erwähnt wird. Zudem wurde die Auflösung der Spitze durch den angebrachten magnetischen Partikel auf etwa 180 nm reduziert. Dies wäre für die Untersuchung beispielsweise von Graphenflocken oder die Untersuchung von elektrischen Bauteilen, deren Ausdehnung nur einige 10 Nanometer beträgt, zu wenig. In der vorliegenden Arbeit wurde das magnetische Moment durch die Spule, bzw. das externe Magnetfeld, erhöht. Der nominelle Unterschied in der Leitfähigkeit auf der Gold-Pattern-Probe war dabei sogar größer als auf der von Lantz et al. verwendeten Silizium-Probe. Dennoch ist der Dissipationskontrast für eine Lifthöhe von 20 nm bereits verschwunden. Somit wurde hier gezeigt, dass eine Liftmodemessung bei Dissipationsmessungen nötig ist um den Einfluss kurzreichweitiger Kräfte auf den Dissipationskontrast auszuschließen.

Die gleichzeitige Anregung über die Minispule hat sich als äußerst instabil herausgestellt und wurde daher auch nur an einem Probensystem gezeigt. Dies hängt mit der Kombination einer geregelten (Ditherpiezo) mit einer konstante Anregung (Minispule) zusammen. Dies führt zu sehr starken Kontrastwechseln, die eine sinnvolle Auswertung unmöglich macht.

Insgesamt betrachtet kann gesagt werden, dass die Messung der Eddy-Amplitude auf der 1. Harmonischen des Cantilevers die stabilere Methode ist.

Literaturverzeichnis

- [1] P. Muralt and D. W. Pohl. Scanning tunneling potentiometry. *Applied Physics Letters*, 48(8):514, 1986.
- [2] A. Pfrang, M. Müller, and T. Schimmel. Die Abbildung chemischer Kontraste mit dem Rasterkraftmikroskop. *Nanotechnik*, (2), 2008.
- [3] Tino Roll. *Energiedissipation in der Rasterkraftmikroskopie*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2009.
- [4] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar. Frequency modulation detection using high-q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics*, 69(2):668, 1991.
- [5] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle, and H. K. Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, 58(25):2921, 1991.
- [6] J. M. R. Weaver. High resolution atomic force microscopy potentiometry. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 9(3):1559, 1991.
- [7] Kelvin. Contact electricity of metals. *Philosophical Magazine Series 5*, 46(278):82–120, 1898.
- [8] S. Sadewasser, Th. Glatzel, R. Shikler, Y. Rosenwaks, and M.Ch. Lux-Steiner. Resolution of Kelvin probe force microscopy in ultrahigh vacuum: comparison of experiment and simulation. *Applied Surface Science*, 210(1-2):32–36, 2003.
- [9] Oksana Cherniavskaya, Liwei Chen, Vivian Weng, Leonid Yuditsky, and Louis E. Brus. Quantitative noncontact electrostatic force imaging of nanocrystal polarizability. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(7):1525–1531, 2003.
- [10] Todd Hochwitz. Capacitive effects on quantitative dopant profiling with scanned electrostatic force microscopes. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 14(1):457, 1996.
- [11] S. Belaidi, P. Girard, and G. Leveque. Electrostatic forces acting on the tip in atomic force microscopy: Modelization and comparison with analytic expressions. *Journal of Applied Physics*, 81(3):1023, 1997.

- [12] S. Belaidi, F. Lebon, P. Girard, G. Leveque, and S. Pagano. Finite element simulations of the resolution in electrostatic force microscopy. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 66(7):S239–S243, 1998.
- [13] G. L  v  que, P. Cadet, and R. Arinero. Sensitivity and resolution in noncontact electrostatic force microscopy in the case of a constant potential. *Physical Review B*, 71(20), 2005.
- [14] S. Hudlet, M. Saint Jean, C. Guthmann, and J. Berger. Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface. *The European Physical Journal B*, 2(1):5–10, 1998.
- [15] M. Saint Jean, S. Hudlet, C. Guthmann, and J. Berger. Van der Waals and capacitive forces in atomic force microscopies. *Journal of Applied Physics*, 86(9):5245, 1999.
- [16] Dominik Ziegler, Nicola Naujoks, and Andreas Stemmer. Feed-forward compensation of surface potential in atomic force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 79(6):063704, 2008.
- [17] Ulrich Zerweck, Christian Loppacher, Tobias Otto, Stefan Grafstr  m, and Lukas Eng. Accuracy and resolution limits of Kelvin probe force microscopy. *Physical Review B*, 71(12), 2005.
- [18] H. O. Jacobs, P. Leuchtman, O. J. Homan, and A. Stemmer. Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy. *Journal of Applied Physics*, 84(3):1168, 1998.
- [19] H. O. Jacobs and A. Stemmer. Measuring and modifying the electric surface potential distribution on a nanometre scale: a powerful tool in science and technology. *Surface and Interface Analysis*, 27(5-6):361–367, 1999.
- [20] Y. Rosenwaks, R. Shikler, Th. Glatzel, and S. Sadewasser. Kelvin probe force microscopy of semiconductor surface defects. *Physical Review B*, 70(8), 2004.
- [21] J. Colchero, A. Gil, and A. Bar  . Resolution enhancement and improved data interpretation in electrostatic force microscopy. *Physical Review B*, 64(24), 2001.
- [22] B. Hoffmann, R. Houbertz, and U. Hartmann. Eddy current microscopy. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 66(7):S409–S413, 1998.
- [23] V. Nalladega, S. Sathish, K. V. Jata, and M. P. Blodgett. Development of eddy current microscopy for high resolution electrical conductivity imaging using atomic force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 79(7):073705, 2008.
- [24] J. Lohau, S. Kirsch, A. Carl, G. Dumpich, and E. F. Wassermann. Quantitative determination of effective dipole and monopole moments of magnetic force microscopy tips. *Journal of Applied Physics*, 86(6):3410, 1999.

- [25] J. Lohau, S. Kirsch, A. Carl, and E. F. Wassermann. Quantitative determination of the magnetization and stray field of a single domain Co/Pt dot with magnetic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 76(21):3094, 2000.
- [26] E.F. Wassermann, Chr. Bürgel, A. Carl, and J. Lohau. Magnetization measurements on the nanometer-scale. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 239(1-3):220–223, 2002.
- [27] S. Hirsekorn, U. Rabe, A. Boub, and W. Arnold. On the contrast in eddy current microscopy using atomic force microscopes. *Surface and Interface Analysis*, 27(5-6):474–481, 1999.
- [28] Benedict Kleine Bußmann. *Wirbelstrommikroskopie im Ultrahochvakuum*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2009.
- [29] Bernd Hoffmann. *Statik und Dynamik magnetischer Wechselwirkungen in der Kraftmikroskopie*. PhD thesis, 1997.
- [30] L. Gathmann. Computersimulation einer Wirbelstrommikroskopie. Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2011.
- [31] Prof. Dr. J. Biela. Wirbelstromverluste in Wicklungen induktiver Bauelemente: Skriptum Professur für Hochleistungselektronik, 2012.
- [32] M. Krakowski. Eddy-current losses in thin circular and rectangular plates. *Archiv für Elektrotechnik*, 64(6):307–311, 1982.
- [33] D. Shirley. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Physical Review B*, 5(12):4709–4714, 1972.
- [34] Sven Tougaard and Peter Sigmund. Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids. *Physical Review B*, 25(7):4452–4466, 1982.
- [35] D. Briggs and M.P. Seah. *Practical surface analysis*. Wiley, Chichester, 2. edition, 1990-92.
- [36] Andrea C. Ferrari and Denis M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4):235–246, 2013.
- [37] Jun Yan, Yuanbo Zhang, Philip Kim, and Aron Pinczuk. Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene. *Physical Review Letters*, 98(16), 2007.
- [38] J. Maultzsch, S. Reich, and C. Thomsen. Double-resonant Raman scattering in graphite: Interference effects, selection rules, and phonon dispersion. *Physical Review B*, 70(15), 2004.

- [39] H. Bukowska, F. Meinerzhagen, S. Akcöltekin, O. Ochedowski, M. Neubert, V. Buck, and M. Schleberger. Raman spectra of graphene exfoliated on insulating crystalline substrates. *New Journal of Physics*, 13(6):063018, 2011.
- [40] L.M Malard, M.A Pimenta, G. Dresselhaus, and M.S Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6):51–87, 2009.
- [41] Cinzia Casiraghi. Probing disorder and charged impurities in graphene by Raman spectroscopy. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 3(6):175–177, 2009.
- [42] Kartik N. Shinde, S. J. Dhoble, H. C. Swart, and Kyeongsoon Park. Basic mechanisms of photoluminescence. In Kartik N. Shinde, S.J Dhoble, H.C Swart, and Kyeongsoon Park, editors, *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*, volume 174 of *Springer Series in Materials Science*, pages 41–59. Springer Berlin Heidelberg, Berlin and Heidelberg, 2012.
- [43] P. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622–634, 1947.
- [44] J. W. McClure. Diamagnetism of graphite. *Physical Review*, 104(3):666–671, 1956.
- [45] J. Slonczewski and P. Weiss. Band structure of graphite. *Physical Review*, 109(2):272–279, 1958.
- [46] Gordon Semenoff. Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly. *Physical Review Letters*, 53(26):2449–2452, 1984.
- [47] Eduardo Fradkin. Critical behavior of disordered degenerate semiconductors. I. Models, symmetries, and formalism. *Physical Review B*, 33(5):3257–3262, 1986.
- [48] F. D. M. Haldane. Model for a quantum Hall Effect without Landau levels: Condensed-matter realization of the "parity anomaly". *Physical Review Letters*, 61(18):2015–2018, 1988.
- [49] R. Peierls. Quelques propriétés typiques des corps solides. *Annales de l'institut Henri Poincaré*, 5(3):177–222, 1935.
- [50] L. Landau. On the theory of phase transitions. *Phys. Z. Sowjetunion*, 11:26–35, 1937.
- [51] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken. Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, 47(4):399–459, 1984.
- [52] J.W. Evans, P.A. Thiel, and M.C. Bartelt. Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2d islands and 3d mounds. *Surface Science Reports*, 61(1-2):1–128, 2006.

- [53] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30):10451–10453, 2005.
- [54] K. S. Novoselov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [55] Jannik C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446(7131):60–63, 2007.
- [56] David Nelson, Tsvi Piran, and Steve Weinberg. *Statistical mechanics of membranes and surfaces*. World Scientific, Singapore, 2. edition, 2004.
- [57] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065):197–200, 2005.
- [58] Yuanbo Zhang, Yan-Wen Tan, Horst L. Stormer, and Philip Kim. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene. *Nature*, 438(7065):201–204, 2005.
- [59] B. Partoens and F. Peeters. From graphene to graphite: Electronic structure around the k-point. *Physical Review B*, 74(7), 2006.
- [60] S. Morozov, K. Novoselov, F. Schedin, D. Jiang, A. Firsov, and A. Geim. Two-dimensional electron and hole gases at the surface of graphite. *Physical Review B*, 72(20), 2005.
- [61] Yuanbo Zhang, Joshua Small, Michael Amori, and Philip Kim. Electric field modulation of galvanomagnetic properties of mesoscopic graphite. *Physical Review Letters*, 94(17), 2005.
- [62] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3):183–191, 2007.
- [63] K.I Bolotin, K.J Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H.L Stormer. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9-10):351–355, 2008.
- [64] Hongtao Liu, Yunqi Liu, and Daoben Zhu. Chemical doping of graphene. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10):3335, 2011.
- [65] D. W. Boukhvalov and M. I. Katsnelson. Chemical functionalization of graphene with defects. *Nano Letters*, 8(12):4373–4379, 2008.

- [66] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and K. S. Novoselov. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane. *Science*, 323(5914):610–613, 2009.
- [67] Hoonkyung Lee, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Selective functionalization of halogens on zigzag graphene nanoribbons: A route to the separation of zigzag graphene nanoribbons. *Applied Physics Letters*, 97(23):233101, 2010.
- [68] Päivi Laaksonen, Markku Kainlauri, Timo Laaksonen, Andrey Shchepetov, Hua Jiang, Jouni Ahopelto, and Markus B. Linder. Interfacial engineering by proteins: Exfoliation and functionalization of graphene by hydrophobins. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(29):4946–4949, 2010.
- [69] Jan M. Englert, Christoph Dotzer, Guang Yang, Martin Schmid, Christian Papp, J. Michael Gottfried, Hans-Peter Steinrück, Erdmann Spiecker, Frank Hauke, and Andreas Hirsch. Covalent bulk functionalization of graphene. *Nature Chemistry*, 3(4):279–286, 2011.
- [70] Fangping OuYang, Bing Huang, Zuanyi Li, Jin Xiao, Huanyou Wang, and Hui Xu. Chemical Functionalization of Graphene Nanoribbons by Carboxyl Groups on Stone-Wales Defects. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(31):12003–12007, 2008.
- [71] D. Boukhvalov and M. Katsnelson. Tuning the gap in bilayer graphene using chemical functionalization: Density functional calculations. *Physical Review B*, 78(8), 2008.
- [72] Simone Bertolazzi, Jacopo Brivio, and Andras Kis. Stretching and breaking of ultrathin MoS₂. *ACS Nano*, 5(12):9703–9709, 2011.
- [73] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology*, 6(3):147–150, 2011.
- [74] GMELIN Institute for Inorganic Chemistry of theMax-Planck-Society for the Advancement of Science, editor. *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, volume B7. Springer Verlag, 8th edition edition, 1995.
- [75] Changgu Lee, Hugen Yan, Louis E. Brus, Tony F. Heinz, James Hone, and Sunmin Ryu. Anomalous lattice vibrations of single- and few-Layer MoS₂. *ACS Nano*, 4(5):2695–2700, 2010.
- [76] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F. Heinz. Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. *Physical Review Letters*, 105(13), 2010.

- [77] T. Li and G. Galli. Electronic properties of MoS₂ nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(44):16192–16196, 2007.
- [78] S. Lebègue and O. Eriksson. Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory. *Physical Review B*, 79(11), 2009.
- [79] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi-Yung Chim, Giulia Galli, and Feng Wang. Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂. *Nano Letters*, 10(4):1271–1275, 2010.
- [80] Emilio Scalise, Michel Houssa, Geoffrey Pourtois, Valery Afanas'ev, and André Stesmans. Strain-induced semiconductor to metal transition in the two-dimensional honeycomb structure of MoS₂. *Nano Research*, 5(1):43–48, 2012.
- [81] K. Besocke. An easily operable scanning tunneling microscope. *Surface Science*, 181(1-2):145–153, 1987.
- [82] N. Pertaya, K.-F Braun, and K.-H Rieder. On the stability of Besocke-type scanners. *Review of Scientific Instruments*, 75(8):2608–2612, 2004.
- [83] Jannis Luebbe, Matthias Temmen, Sebastian Rode, Philipp Rahe, Angelika Kühnle, and Michael Reichling. Thermal noise limit for ultra-high vacuum non-contact atomic force microscopy. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 4:32–44, 2013.
- [84] Franz Giessibl. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Physical Review B*, 56(24):16010–16015, 1997.
- [85] Shin'ichi Kitamura and Masashi Iwatsuki. Observation of silicon surfaces using ultrahigh-vacuum noncontact atomic force microscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(Part 2, No. 5B):L668–L671, 1996.
- [86] M. A. Lantz, S. P. Jarvis, and H. Tokumoto. High resolution eddy current microscopy. *Applied Physics Letters*, 78(3):383, 2001.
- [87] John Robertson. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. *Reports on Progress in Physics*, 69(2):327–396, 2006.
- [88] S. Akcoeltek, M. El Kharrazi, B. Koehler, A. Lorke, and M. Schleberger. Graphene on insulating crystalline substrates. *Nanotechnology*, 20(15):155601, 2009.
- [89] Benedict Kleine Bußmann, Oliver Ochedowski, and Marika Schleberger. Doping of graphene exfoliated on SrTiO₃. *Nanotechnology*, 22(26):265703, 2011.
- [90] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and A. K. Sood. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nature Nanotechnology*, 3(4):210–215, 2008.

- [91] C. Casiraghi. Doping dependence of the Raman peaks intensity of graphene close to the Dirac point. *Physical Review B*, 80(23), 2009.
- [92] Newton Ooi, Asit Rairkar, and James B. Adams. Density functional study of graphite bulk and surface properties. *Carbon*, 44(2):231–242, 2006.
- [93] Horacio Coy-Diaz, Rafik Addou, and Matthias Batzill. Interface between graphene and SrTiO_3 (001) investigated by scanning tunneling microscopy and photoemission. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(40):21006–21013, 2013.
- [94] T. Filleter, K. V. Emtsev, Th Seyller, and R. Bennewitz. Local work function measurements of epitaxial graphene. *Applied Physics Letters*, 93(13):133117, 2008.
- [95] Yip-Wah Chung and W. Weissbard. Surface spectroscopy studies of the SrTiO_3 (100) surface and the platinum- SrTiO_3 (100) interface. *Physical Review B*, 20(8):3456–3461, 1979.
- [96] L. F. Zagonel, M. Bäurer, A. Bailly, O. Renault, M. Hoffmann, S-J Shih, D. Cockayne, and N. Barrett. Orientation-dependent work function of in situ annealed strontium titanate. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(31):314013, 2009.
- [97] D. A. Wright. Work function and energy levels in insulators. *Proceedings of the Physical Society*, 60(1):13–22, 1948.
- [98] A. Imanishi, E. Tsuji, and Y. Nakato. Dependence of the work function of TiO_2 (rutile) on crystal faces, studied by a scanning auger microprobe. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(5):2128–2132, 2007.
- [99] Sujit S. Datta, Douglas R. Strachan, E. J. Mele, and A. T. Charlie Johnson. Surface potentials and layer charge distributions in few-layer graphene films. *Nano Letters*, 9(1):7–11, 2009.
- [100] T. Eberlein, R. Jones, J. Goss, and P. Briddon. Doping of graphene: Density functional calculations of charge transfer between gaas and carbon nanostructures. *Physical Review B*, 78(4), 2008.
- [101] Yumeng Shi, Xiaochen Dong, Peng Chen, Junling Wang, and Lain-Jong Li. Effective doping of single-layer graphene from underlying SiO_2 substrates. *Physical Review B*, 79(11), 2009.
- [102] N. J. Lee, J. W. Yoo, Y. J. Choi, C. J. Kang, D. Y. Jeon, D. C. Kim, S. Seo, and H. J. Chung. The interlayer screening effect of graphene sheets investigated by kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, 95(22):222107, 2009.

- [103] Rui Wang, Shengnan Wang, Dongdong Zhang, Zhongjun Li, Ying Fang, and Xiaohui Qiu. Control of carrier type and density in exfoliated graphene by interface engineering. *ACS Nano*, 5(1):408–412, 2011.
- [104] G. Giovannetti, P. Khomyakov, G. Brocks, V. Karpan, J. van den Brink, and P. Kelly. Doping graphene with metal contacts. *Physical Review Letters*, 101(2), 2008.
- [105] Young-Jun Yu, Yue Zhao, Sunmin Ryu, Louis E. Brus, Kwang S. Kim, and Philip Kim. Tuning the graphene work function by electric field effect. *Nano Letters*, 9(10):3430–3434, 2009.
- [106] Stephen J. Sque, Robert Jones, and Patrick R. Briddon. The transfer doping of graphite and graphene. *physica status solidi (a)*, 204(9):3078–3084, 2007.
- [107] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 6(9):652–655, 2007.
- [108] Zhen Zhang and John T. Yates. Effect of adsorbed donor and acceptor molecules on electron stimulated desorption: O₂/TiO₂ (110). *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(14):2185–2188, 2010.
- [109] T. Ohta. Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science*, 313(5789):951–954, 2006.
- [110] Taisuke Ohta, Aaron Bostwick, J. McChesney, Thomas Seyller, Karsten Horn, and Eli Rotenberg. Interlayer interaction and electronic screening in multilayer graphene investigated with angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical Review Letters*, 98(20), 2007.
- [111] S. Y. Zhou, G.-H Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, and A. Lanzara. Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene. *Nature Materials*, 6(10):770–775, 2007.
- [112] O. Ochedowski, B. Kleine Bussmann, B. Ban d’Etat, H. Lebius, and M. Schleberger. Manipulation of the graphene surface potential by ion irradiation. *Applied Physics Letters*, 102(15):153103, 2013.
- [113] M. Temmen, O. Ochedowski, B. Kleine Bussmann, M. Schleberger, M. Reichling, and Bollmann, T R J. Routes to rupture and folding of graphene on rough 6H-SiC(0001) and their identification. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 4:625–631, 2013.
- [114] Peigen Cao, Joseph O. Varghese, Ke Xu, and James R. Heath. Visualizing local doping effects of individual water clusters on gold(111)-supported graphene. *Nano Letters*, 12(3):1459–1463, 2012.

- [115] Yaping Wu, Wei Jiang, Yujie Ren, Weiwei Cai, Wi Hyoung Lee, Huifeng Li, Richard D. Piner, Cody W. Pope, Yufeng Hao, Hengxing Ji, Junyong Kang, and Rodney S. Ruoff. Tuning the doping type and level of graphene with different gold configurations. *Small*, 8(20):3129–3136, 2012.
- [116] S. Akcoeltekien, H. Bukowska, T. Peters, O. Osmani, I. Monnet, I. Alzaher, B. Band’Etat, H. Lebius, and M. Schleberger. Unzipping and folding of graphene by swift heavy ions. *Applied Physics Letters*, 98(10):103103, 2011.
- [117] American Institute of Physics and D.E Gray. *American Institute of Physics handbook: Section editors: Bruce H. Billings [and others] Coordinating editor: Dwight E. Gray*. McGraw-Hill handbooks. McGraw-Hill, 1972.
- [118] L.Q Guo, X.M Zhao, Y. Bai, and L.J Qiao. Water adsorption behavior on metal surfaces and its influence on surface potential studied by in situ SPM. *Applied Surface Science*, 258(22):9087–9091, 2012.
- [119] M. Luna, J. Colchero, A. Gil, J. Gómez-Herrero, and A.M Baró. Application of non-contact scanning force microscopy to the study of water adsorption on graphite, gold and mica. *Applied Surface Science*, 157(4):393–397, 2000.
- [120] William E. Martinez, Giuliano Gregori, and Thomas Mates. Titanium diffusion in gold thin films. *Thin Solid Films*, 518(10):2585–2591, 2010.
- [121] Isabella Gierz, Takayuki Suzuki, R. Thomas Weitz, Dong Su Lee, Benjamin Krauss, Christian Riedl, Ulrich Starke, Hartmut Höchst, Jurgen H. Smet, Christian R. Ast, and Klaus Kern. Electronic decoupling of an epitaxial graphene monolayer by gold intercalation. *Physical Review B*, 81(23), 2010.
- [122] M. N. Nair, M. Cranney, F. Vonau, D. Aubel, P. Le Fèvre, A. Tejada, F. Bertan, A. Taleb-Ibrahimi, and L. Simon. High van hove singularity extension and fermi velocity increase in epitaxial graphene functionalized by intercalated gold clusters. *Physical Review B*, 85(24), 2012.
- [123] Mélissa Fauchard, Sébastien Cahen, Philippe Lagrange, Jean-François Maréché, and Claire Hérold. Gold nano-sheets intercalated between graphene planes. *Carbon*, 65:236–242, 2013.
- [124] R. Houbertz, U. Weber, and U. Hartmann. Scanning tunneling spectroscopy on au thin film structures deposited on highly oriented pyrolitic graphite. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 66(7):S149–S152, 1998.
- [125] Yasuhiro Yamada, Kazumasa Murota, Ryo Fujita, Jungpil Kim, Ayuko Watanabe, Masashi Nakamura, Satoshi Sato, Kenji Hata, Peter Ercius, Jim Ciston, Cheng Yu Song, Kwanpyo Kim, William Regan, Will Gannett, and Alex Zettl. Subnanometer vacancy defects introduced on graphene by oxygen gas. *Journal of the American Chemical Society*, 136(6):2232–2235, 2014.

- [126] Li Liu, Sunmin Ryu, Michelle R. Tomasik, Elena Stolyarova, Naeyoung Jung, Mark S. Hybertsen, Michael L. Steigerwald, Louis E. Brus, and George W. Flynn. Graphene oxidation: Thickness-dependent etching and strong chemical doping. *Nano Letters*, 8(7):1965–1970, 2008.
- [127] Benedict Kleine Bußmann, Kolyo Marinov, Oliver Ochedowski, Nils Scheuschner, Janina Maultzsch, and Marika Schleberger. Electronic characterization of single-layer MoS₂ sheets exfoliated on SrTiO₃. *MRS Proceedings*, 1474, 2012.
- [128] M. M. Benameur, B. Radisavljevic, J. S. Héron, S. Sahoo, H. Berger, and A. Kis. Visibility of dichalcogenide nanolayers. *Nanotechnology*, 22(12):125706, 2011.
- [129] P. Nemes-Incze, Z. Osváth, K. Kamarás, and L. P. Biró. Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy. *Carbon*, 46(11):1435–1442, 2008.
- [130] Toshihiro Shimada, Fumio S. Ohuchi, and Bruce A. Parkinson. Work function and phototreshold of layered metal dichalcogenides. *Japanese Journal of Applied Physics*, 33(Part 1, No. 5A):2696–2698, 1994.
- [131] Maryam Alsadat Rad, Kamarulazizi Ibrahim, and Khairudin Mohamed. Atomic force microscopy investigation of surface roughness generated between SiO₂ micro-pits in CHF₃/Ar plasma. *Superlattices and Microstructures*, 51(5):597–605, 2012.
- [132] Oliver Ochedowski, Kolyo Marinov, Nils Scheuschner, Artur Poloczek, Benedict Kleine Bussmann, Janina Maultzsch, and Marika Schleberger. Effect of contaminations and surface preparation on the work function of single layer MoS₂. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5:291–297, 2014.
- [133] Guolin Hao, Zongyu Huang, Yundan Liu, Xiang Qi, Long Ren, Xiangyang Peng, Liwen Yang, Xiaolin Wei, and Jianxin Zhong. Electrostatic properties of few-layer MoS₂ films. *AIP Advances*, 3(4):042125, 2013.
- [134] J. McMenamin and W. Spicer. Photoemission studies of layered transition-metal dichalcogenides: MoS₂. *Physical Review B*, 16(12):5474–5487, 1977.
- [135] Jin-Mun Yun, Yong-Jin Noh, Jun-Seok Yeo, Yeong-Jin Go, Seok-In Na, Hyung-Gu Jeong, Juhwan Kim, Sehyun Lee, Seok-Soon Kim, Hye Young Koo, Tae-Wook Kim, and Dong-Yu Kim. Efficient work-function engineering of solution-processed MoS₂ thin-films for novel hole and electron transport layers leading to high-performance polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(24):3777, 2013.
- [136] I. T. McGovern, R. H. Williams, and C.H.B. Mee. Electronic properties of cleaved molybdenum disulphide surfaces. *Surface Science*, 46(2):427–440, 1974.

- [137] M. Kamaratos and C. A. Papageorgopoulos. Adsorption studies on Ar + -sputtered MoS₂(0001). *Surface Science*, 178(1-3):865–871, 1986.
- [138] Hiram J. Conley, Bin Wang, Jed I. Ziegler, Richard F. Haglund, Sokrates T. Pantelides, and Kirill I. Bolotin. Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS₂. *Nano Letters*, 13(8):3626–3630, 2013.
- [139] Peng Lu, Xiaojun Wu, Wanlin Guo, and Xiao Cheng Zeng. Strain-dependent electronic and magnetic properties of MoS₂ monolayer, bilayer, nanoribbons and nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(37):13035, 2012.
- [140] Andres Castellanos-Gomez, Rafael Roldán, Emmanuele Cappelluti, Michele Buscema, Francisco Guinea, Herre S. J. van der Zant, and Gary A. Steele. Local strain engineering in atomically thin MoS₂. *Nano Letters*, 13(11):5361–5366, 2013.
- [141] Karl E.h Kuepfmueller, Wolfgang Mathis, and Albrecht Reibiger. *Theoretische Elektrotechnik*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin and Heidelberg, 2008.
- [142] W. Zhu, C. Dimitrakopoulos, M. Freitag, and P. Avouris. Layer number determination and thickness-dependent properties of graphene grown on SiC. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 10(5):1196–1201, 2011.
- [143] H. Hofsaess, H. Feldermann, R. Merk, M. Sebastian, and C. Ronning. Cylindrical spike model for the formation of diamondlike thin films by ion deposition. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 66(2):153–181, 1998.
- [144] Anne-Katrin Nix, Daniel Schwen, Carsten Ronning, Johann Krauser, Christina Trautmann, and Hans Hofsaess. Electronic properties of graphite-like ion tracks in insulating tetrahedral amorphous carbon. *REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE*, 15(3):192–197, 2007.
- [145] S. Aisenberg and R. Chabot. Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon. *Journal of Applied Physics*, 42(7):2953, 1971.
- [146] Tino Roll, Marion Meier, Ulrich C. Fischer, and Marika Schleberger. Distance dependence of the phase signal in eddy current microscopy. *Thin Solid Films*, 516(23):8630–8633, 2008.
- [147] J. Bamidele, Y. J. Li, S. Jarvis, Y. Naitoh, Y. Sugawara, and L. Kantorovich. Complex design of dissipation signals in non-contact atomic force microscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(47):16250, 2012.

Kapitel 6

Anhang

6.0.1 Python-Skript zur Kalibrierung der Cantileveramplitude

```
#!/usr/bin/env python from __future__ import print_function
import sys from pylab import * import time import socket

DEBUGLEVEL=3

#bei dFmax bzw. ampmin die derzeitigen Einstellungen eintragen, die auf #Stabilitaet
getestet wurden! #z-Feedback langsam!

dFmax = -65.0 #ampmin = 30e-3 ampmin = 150e-3 prozent = 20 messpunkte = 10
amplitude = linspace(ampmin,ampmin+prozent/100.0*ampmin,messpunkte)
print(amplitude)

normDF = dFmax * min(amplitude)**(3./2.); dF = normDF/(amplitude**(3./2.));
data1=linspace(nan,nan,messpunkte) data2=linspace(nan,nan,messpunkte)

if (DEBUGLEVEL>2): print(normDF) print(dF) print(data1)

if (DEBUGLEVEL>0): print("Verbindung oeffnen...") time.sleep(1)

HOST = "127.0.0.1"PORT = 911

try: sock = socket.socket(socket.AF_INET, socket.SOCK_STREAM) except socket.error,
msg: sys.stderr.write("[ERROR] %s\n"% msg[1]) sys.exit(1)

try: sock.connect((HOST, PORT)) except socket.error, msg: sys.stderr.write("[ERROR]
%s\n"% msg[1]) sys.exit(2)

def dfAmpSetzen(dFold,dFnew,ampold,ampnew,sock): unterteilung=6 dfSchritte=(dFnew-
dFold)/unterteilung ampSchritte=(ampnew-ampold)/unterteilung for i in range(1,unterteilung+1):
sock.send(FVset Foffs %e"% ((dFold+dfSchritte*i))) time.sleep(0.8) data=sock.recv(4000)
```

```

if (DEBUGLEVEL>2): print(data) sock.send(FVset PlAmpSP %e"% ((ampold+ampSchritte*i)))
time.sleep(0.8) data=sock.recv(4000) if (DEBUGLEVEL>2): print(data)

#vorwaerts: for i in range(0,messpunkte): if (DEBUGLEVEL>0): print(Measurement
of datapoint no. "+str(i+1)+üpstairs") while isnan(data1[i]): sock.send('puts [ Forth_cmd
äd1-src monitor fe."']') time.sleep(0.5) string=sock.recv(2048) if (DEBUGLEVEL>2):
print(recv: \n"+string) data1[i]=float(string.split("\n")[1]) if (DEBUGLEVEL>2): print("data1:
\n"+str(data1[i-1])) time.sleep(2.0) if (i+1<messpunkte): dfAmpSetzen(dF[i],dF[i+1],amplitude[i],amp)
time.sleep(2.0)

#rueckwaerts: for i in range(messpunkte-1,-1,-1): if (DEBUGLEVEL>0): print(MM-
easurement of datapoint no. "+str(i+1)+"downstairs") while isnan(data2[i]): sock.send('puts
[ Forth_cmd äd1-src monitor fe."']') time.sleep(0.5) string=sock.recv(2048) if (DE-
BUGLEVEL>2): print(recv: \n"+string) data2[i]=float(string.split("\n")[1]) if (DE-
BUGLEVEL>2): print("data2: \n"+str(data2[i-1])) time.sleep(2.0) if (i>0): dfAmpSetzen(dF[i],dF[i-
1],amplitude[i],amplitude[i-1],sock) time.sleep(2.0)

sock.close()

z1 = data1*0.72*13 z2 = data2*0.72*13 if (DEBUGLEVEL>2): print(str(amplitude))
print(str(z1)) print(str(z2))

figure() dataplot1,=plot(amplitude,z1,'.b') dataplot2,=plot(amplitude,z2,'.r') xlabel('amplitude
(mVp)') ylabel('z-position (nm)')

xplot=linspace(min(amplitude)*0.95,max(amplitude)*1.05,100) pfit1=polyfit(amplitude,z1,1)
pfit2=polyfit(amplitude,z2,1) yplot=polyval((pfit1+pfit2)/2.0,xplot) fitplot,=plot(xplot,yplot,'k-
')

legend([dataplot1,dataplot2,fitplot],[(üp "+str(pfit1[0])+nm/V"),("down "+str(pfit2[0])+nm-
m/V"),(ävg "+str((pfit1[0]+pfit2[0])/2.0)+nm/V")],loc='upper left')

show()

```

Liste eigener Veröffentlichungen

1. B. Kleine Bussmann, O. Ochedowski and M. Schleberger Doping of graphene exfoliated on SrTiO₃ Nanotechnol. 22, 265703 (2011) DOI: 10.1088/0957-4484/22/26/265703
2. Oliver Ochedowski, Benedict Kleine Bußmann and Marika Schleberger Laser cleaning of exfoliated graphene MRS Proceedings, 1455, mrss12-1455-ii08-06 (2012)
3. Benedict Kleine Bußmann, Kolyo Marinov, Oliver Ochedowski, Nils Scheuschner, Janina Maultzsch and Marika Schleberger Electronic characterization of single-layer MoS₂ sheets exfoliated on SrTiO₃
4. Matthias Temmen, Oliver Ochedowski, Benedict Kleine Bussmann, Marika Schleberger, Michael Reichling and Tjeerd Bollmann Routes to rupture and folding of graphene on rough 6H-SiC(0001) and their identification Beilstein J. Nanotechnol. 4, 625 (2013)
5. O. Ochedowski, B. Kleine Bussmann, B. Ban d'Etat, H. Lebius and M. Schleberger Manipulation of the graphene surface potential by ion irradiation Appl. Phys. Lett. 102, 153103 (2013)
6. O. Ochedowski, O. Osmani, M. Przyklenk, B. Kleine Bussmann, B. Ban-d'Etat, H. Lebius and M. Schleberger Individual swift heavy ion tracks on SiC surfaces Nature Commun. (submitted)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die diese Dissertation möglich gemacht haben.

Als erstes danke ich Prof. Marika Schleberger, die mir ermöglicht hat in Ihrer Arbeitsgruppe diese Dissertation durchzuführen. Vor allem für die Freiheiten, die ich hatte um meine Arbeit durchzuführen, bin ich sehr dankbar.

Mein nächster Dank gebührt Herrn Michael Reichling, der sich sehr schnell bereit erklärt hat als Zweitgutachter bereit zu stehen.

Oliver Ochedowski und Kolyo Marinov danke ich besonders für die Bereitstellung der Graphen- und MoS₂ - Proben und für die Ramanmessung bzw. optischen Aufnahmen vor dem Einschleusen. Ohne diese Vorarbeiten wäre ich verloren gewesen. In diesem Zusammenhang danke ich auch Matthias Temmen für die Durchführung der Photolumineszenzmessung an MoS₂

Hans-gregor Gehrke aus der AG Hofsäss danke ich für die Überlassung der ta-C-Proben. Andres Muniez-Piniella und seinen Kollegen des National Physics Laboratory in London danke ich für die wertvollen Diskussionen zur Umsetzung des Minispulenaufbaus bezüglich seiner Vor- und Nachteile.

Ein ganz spezieller Dank soll hier an Zhouhang Wang, Ken Kollin, Jacek Prokop und Steffen Porthun von RHK bzw. Schäfer Technologie gehen, die mir immer geholfen haben bei technischen Schwierigkeiten und dem Übergang vom alten PLL Pro /SPM 1000 System zur R9. Martin Schäfer gilt hier der Dank für die Organisation der für uns meist kostenlosen Besuche von Zhouhang, Ken und Jacek.

Weiterhin danke ich Steven Dwyer und Steve Milton von VG Scienta, die mir bei der Reparatur meines unrühmlichen Manipulatorcrashes geholfen haben. In dem Zusammenhang danke ich auch Torsten Peters, der mir an diesem Abend mit seelischem Beistand beiseite stand und später tatkräftig bei Aus- und Einbau geholfen hat. Weiterhin danke ich dem Team um Werkstattsleiter Ulrich Visser, die ebenfalls einen großen Beitrag zur Reparatur geleistet haben.

Jannis Lübke aus der AG Reichling danke ich für die Überlassung des Python-Skriptes zur Amplitudenkalibrierung und die Einführung in der Acquisition von Rauschpegel-daten und Auswertung mittels Matlab.

Schliesslich möchte ich allen weiteren Mitgliedern der AG Schleberger für die freundliche Atmosphäre danken.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die verwendeten Hilfsmittel und alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen sind unter Angabe der entsprechenden Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Der Doktorgrad eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) wird gemäß Paragraph 1 Satz 2 der Promotionsordnung angestrebt.

Ort, Datum

Unterschrift